

**Vákuum-ultraibolya fotolízis
alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti
szennyezők lebontására**

László Zsuzsanna

Témavezető: Dr. Dombi András



Szegedi Tudományegyetem
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2001

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Gyökgenerálási eljárások	6
2.1.1. Ózonon alapuló módszerek	6
2.1.2. Hidrogén-peroxidon alapuló módszerek	8
2.1.3. Heterogén fotokatalitikus eljárások	9
2.1.4. A víz radiolízise	10
2.1.5. Ultraibolya fotolízis	11
2.1.6. A víz vákuum-ultraibolya fotolízise	12
2.2. Vákuum-ultraibolya fotolízis	13
2.2.1. A vákuum-ultraibolya fény alkalmazásának lehetőségei	13
2.2.2. A víz VUV fotolízise során keletkező gyökök jellemzői	14
2.2.3. Vizek szerves mikroszennyezőinek lebomlása	17
2.3. Vákuum-ultraibolya sugárforrások	18
2.4. Vákuum-ultraibolya fény intenzitásának mérése	21
2.4.1. Gázfázisban alkalmazható aktinométerek	22
2.4.2. Folyadékfázisban alkalmazható aktinométerek	24
3. Célkitűzések	26
4. Kísérleti rész	27
4.1. A fényforrás	27
4.2. A lámpa teljesítményének meghatározása oxigén aktinometriával	28
4.3. Vizes oldatok VUV fotolízise	30
5. Eredmények és értékelésük	33
5.1. A lámpa teljesítményének meghatározása oxigén aktinometriával	33
5.1.1. Kísérleti eredmények	33
5.1.2. Az ózonképződés kinetikai modellje	35
5.1.3. A kvantumhasznosítási tényező számítása	38
5.1.4. A Xe excimer lámpák teljesítménye és UV hatékonysága	41
5.2. Az oldott oxigént tartalmazó tiszta víz vákuum-ultraibolya fotolízise	43
5.2.1. Kísérleti eredmények	43

5.2.2.	Az eredmények értékelése empirikus összefüggésekkel	45
5.2.3.	Az oxigéntartalmú víz VUV fotolízisének kinetikai modellje	49
5.3.	Szervetlen anionok hatása a hidrogén-peroxid képződésre	53
5.3.1.	Kísérleti eredmények	53
5.3.2.	A szervetlen gyökök reakciói	55
5.4.	Oxidációs-redukciós tulajdonságok vizsgálata	57
5.4.1.	Kísérleti eredmények	57
5.4.2.	A hexaciano-ferrát(II) és hexaciano-ferrát(III) fotolízise során lejátszódó oxidációs és redukciós reakciók	60
5.5.	A fenol és aromás bomlástermékeinek fotolízise	62
5.5.1.	Kísérleti eredmények	62
5.5.2.	A fenol bomlástermékeinek fotolízise, a fenol átalakulásának egy lehetséges mechanizmusa	64
5.6.	A maleinsav fotolízise	69
5.6.1.	Kísérleti eredmények	69
5.6.2.	A maleinsav fotolízise során lejátszódó reakciók	71
5.7.	Az átalakulások reakciókinetikai értelmezése, a „kalitka”-effektus	73
5.7.1.	Kísérleti eredmények	73
5.7.2.	„Kalitkában” lejátszódó reakciók	74
5.7.3.	Visszaforduló reakciók	76
6.	Összefoglalás	78
	Irodalomjegyzék	80
	Függelékek	
	A - Összefoglaló	
	B - Summary	

1. Bevezetés

Napjainkban jelentős mennyiségű, gyakran erősen toxikus és biológiailag nem lebontható szennyező anyag jut a környezetbe: nehézfémek (Hg, Cd, Pb), növényvédőszeres, műanyagok, szénhidrogének, tenzidek, halogénezett szénhidrogének, poliklórozott bifenilek, policiklusos aromások. Egy részük (pl. a freonok) az atmoszférát veszélyeztetik, míg mások (pl. a növényvédőszeres) a talajban, illetve a természetes vizekben halmozódhatnak fel, megbontva a bioszféra egyensúlyát, rontva az ivóvizek minőségét. Egészséget és környezetet károsító anyagok vízkezelési technológiák során is képződhetnek, például a nagy szerves anyag tartalmú vizek klórozása során keletkező esetenként mutagén vagy rákkeltő klórtartalmú szerves vegyületek (ezen anyagok képződését is jelzik a gyakran mért trihalometánok).

A vizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható a hagyományos biológiai illetve fizikai-kémiai módszerekkel, azonban egyre nagyobb gondot jelent a már említett mutagén és rákkeltő halogéntartalmú szerves anyagok (pl. PCB-k), aromás vegyületek (pl. PAH-ok, fenolszármazékok) lebontása.

Ezen káros anyagok eltávolításához, illetve keletkezésük megelőzéséhez szükségessé vált megfelelő kémiai víztisztítási technológiák fejlesztése. Ezeket az utóbbi két évtizedben kifejlesztett módszereket összefoglaló néven *nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak* (elterjedt angol nevén *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) nevezik, amelyek alapja a vízben levő szerves komponensek hatékony oxidációja. Az eljárások közös vonása, hogy ózonon, fotokémiai, illetve katalitikus kémiai reakciókon alapuló technológiákkal nagy reakcióképességű gyököket állítanak elő, amelyek még a „makacs” szennyezőkkel is kielégítően nagy sebességgel reagálnak.

Napjainkban legelterjedtebbek az ózonon alapuló eljárások, melyeket a hatékonyság növelése érdekében gyakran hidrogén-peroxiddal és/vagy ultraibolya fénnel kombinálnak. Ehhez hasonlóak a *hidrogén-peroxidra* épülő módszerek, ahol *ultraibolya fénnel* és/vagy vas-sók adagolásával (*Fenton-reakció*) könnyen és nem utolsósorban olcsón állíthatók elő erősen oxidáló gyökök a hidrogén-peroxidból. Egyre ismertebbek a *heterogén fotokatalitikus eljárások*, amelyek félvezető oxidok fotoaktivitásán alapulnak. Tekintettel arra, hogy bizonyos félvezető oxidok már a napsugárzás energiájával is gerjeszthetők, így várhatóan rendkívül gazdaságos eljárások is kifejleszthetők. Nem meglepő, hogy napjainkban a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik legintenzívebben kutatott

területe a heterogén fotokatalízis, különösen annak figyelembevételével, hogy a vízből napenergia felhasználásával való hidrogén előállítás lehetőségével is kecsegtet.

A reaktív gyökök előállításának másik útja az elektromágneses sugárzás felhasználásán alapul, mint például a közvetlen ultraibolya és vákuum-ultraibolya fotolízis, vagy a víz radiolízise, ami főként a lejátszódó folyamatok kémiájának kutatásában játszik meghatározó szerepet. A fotokémiai módszerek közül egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a vákuum-ultraibolya fotolízis, mert a nagyteljesítményű és folyamatosan sugárzó excimer lámpák megjelenése utat nyitott a gyakorlatban is gazdaságosan alkalmazható eljárások fejlesztése felé.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat széles körben alkalmazzák a vízkezelési technológiákban, noha a lejátszódó kémiai folyamatokról és reakciókinetikai jellegzetességeikről még csak hézagos ismeretek állnak rendelkezésre. Az eljárások tervezéséhez és optimális üzemeltetéséhez azonban ezek az ismeretek szükségesek, így felderítésükre intenzív kutatások folynak. A kutatások aktualitását növeli annak felismerése, hogy a szabad gyököknek a fiziológiai folyamatokban is meghatározó jelentősége van, így beható tanulmányozásuk a biológiai kutatások szempontjából is kiemelkedő.

2. Irodalmi áttekintés

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alapja olyan oxidatív reakciók alkalmazása, amelyek egy alkalmasan megválasztott segédanyagból (reagensből) fotolízissel vagy kémiai úton, illetve a szennyező szerves vegyületek közvetlen fotolízisével nagyon reaktív (az első esetben többnyire hidroxil-) gyököket állítanak elő. A képződő átmeneti gyökök reakciói közvetlenül, vagy a vizekben jelen lévő oldott oxigénnel reagálva hidroperoxilgyökökön, illetve peroxidokon keresztül vezetnek a szerves szennyezők részleges vagy teljes lebomlásához szén-dioxiddá, vízzé és szervesetlen ionokká. A gyakorlatban alkalmazható módszerek fejlesztése során a gazdaságosság mellett az is cél, hogy minél kevesebb természetidegen melléktermék képződjön a folyamatokban.

A következőkben a technológiák alapját képező gyökgenerálási módszereket tekintem át.

2.1. Gyökgenerálási eljárások

2.1.1. Ózonon alapuló módszerek

Az ózon önmagában is erélyes oxidálószer, standard redoxi potenciálja +2,08V. A szennyezőkkel közvetlenül, vagy a lassú önbomlása során keletkező gyökök révén reagál. Hatékonysága jelentősen növelhető minden olyan behatással, ami a gyökképződést elősegíti és a különböző reakcióutak arányát a gyökös folyamatok irányába tolja el.

Ennek egyik lehetősége az ózon - légkörkémiából is jól ismert - ultraibolya fotolízise. A



folyamat során (az ózon moláris abszorbanciája $\lambda=254$ nm-en $\epsilon_{254}=2982,2 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$)¹ gerjesztett oxigénatom keletkezik, majd az oxigénatom vízzel való

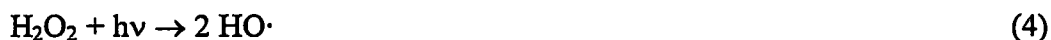


reakciója két hidroxilgyököt eredményez^{2,3} közel teljes kvantumhasznosítással.

Más szerzők⁴ arra a következtetésre jutottak, hogy az ózon fotolízise közvetlenül



hidrogén-peroxidot eredményez, és ennek



fotolízise révén képződnek a hidroxilgyökök.

A hidrogén-peroxid moláris abszorbanciája $\varepsilon_{254}=18,6 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$, a folyamat kvantumhasznosítása gyakorlatilag teljes ($\Phi \approx 0,98$).⁵

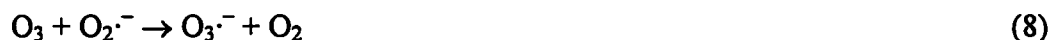
Az ózon ultraibolya sugárzással és hidrogén-peroxiddal iniciált bomlása a hidroxilgyökök koncentrációjának megnövekedését eredményezi, ezáltal jelentősen gyorsítva a lebontási folyamatokat. Bár a hidrogén-peroxid és az ózon között lejátszódó



reakció nagyon lassú ($k_5 < 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$)⁶, a hidroxilgyök generálás sebessége növekszik a hidrogén-peroxid



deprotonálódása és az azt követő



reakciók révén.

Ebben az esetben is, hasonlóan az előzőekhez, a szerves vegyületek oxidációját indító hidroxilgyök a legfontosabb köztitermék.

Az eddigi módszerek fő hátránya, hogy gyökfogók (pl. a tisztítandó vizekben gyakran jelen lévő karbonát- és hidrogénkarbonát-ionok) jelenlétében a hatékonyság jelentősen csökken a



gyöktranszfer reakciók miatt. Bár a keletkező karbonát gyökion is oxidálószer, oxidációs potenciálja lényegesen kisebb, mint a hidroxilgyöké.

2.1.2. Hidrogén-peroxidon alapuló módszerek

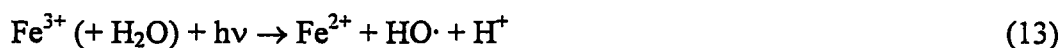
Az előzőekben már bemutattam, hogy a hidrogén-peroxid fotolízise ((4) egyenlet) közvetlenül hidroxilgyököt eredményez. A fotolízis sebessége erősen pH-függő, mivel a lúgos közegben jelenlévő peroxid-anion szintén elbomlik az ultraibolya fény hatására, moláris abszorbanciája 254 nm-en azonban jóval nagyobb ($\epsilon_{254}=240 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$) a hidrogén-peroxid moláris abszorbanciájánál⁷.

A módszer előnye a többi kémiai, illetve fotokémiai vízkezelési eljárással szemben, hogy a hidrogén-peroxid olcsó, könnyen kezelhető (mérhető, adagolható) oxidálószer, stabilis, vízben kitűnően oldódik, alkalmazása egyszerű. Felhasználásának határt szab a hidroxilgyök-képződés sebessége, és a hidrogén-peroxid viszonylag kis abszorpciós hatáskeresztmetszete 254 nm-en, amely növelhető kisebb (210-240 nm) hullámhosszúságon sugárzó, bár sokkal drágább fényforrások alkalmazásával.

Viszonylag egyszerű módszer a hidroxilgyök-generálás hatékonyságának növelésére a Fenton típusú reakciók alkalmazása⁸, ahol hidrogén-peroxid és fémionok (többnyire Fe^{2+} , Ti^{3+}) reakciója során hidroxilgyökök keletkeznek^{9, 10}.



A módszert ultraibolya fotolízissel kombinálva a reakció folyamatossá tehető, hiszen a



reakció visszaszolgáltatja a Fe^{2+} ionokat újabb hidroxilgyökök képződése közben. A radiolitikus módszerek elterjedése előtt a hidroxilgyök generálásra laboratóriumi körülmények között leggyakrabban alkalmazott módszerek alapja a Fenton-reakció volt¹⁰. Napjainkban a vízkezelési gyakorlat is egyre nagyobb érdeklődést mutat iránta, ami - bár a rendszer kémiai háttere meglehetősen bonyolult - kicsiny beruházási és üzemeltetési költségigényével és viszonylag egyszerű üzemvitelével magyarázható.

2.1.3. Heterogén fotokatalitikus eljárások

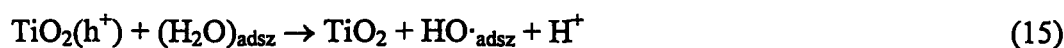
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik leggyorsabban fejlődő területe a félvezető fotokatalizátorokat hasznosító módszerek¹¹. Ennek oka, hogy alkalmazásukkal egyrészt hatékonyan eltávolíthatók a szerves szennyezők, másrészt lehetőség nyílik az eljárások során a napenergia közvetlen felhasználására. Kedvező tulajdonságai miatt a legelterjedtebben használt félvezető a TiO_2 , nem mérgező, fotostabil, olcsó, könnyen hozzáférhető és igen sok szerves és szervetlen szennyező eltávolítására, illetve ártalmatlanítására alkalmas.

Az eljárások alapja, hogy fény (a katalizátor anyag módosulata esetén $\lambda < 390 \text{ nm}$) hatására a TiO_2 vegyértéksávjából elektron lép át a vezetési sávba



és egy pozitív töltésű hibahely „lyuk” marad vissza, azaz elektron-lyuk pár ($e^- + h^+$) képződik.

Az elektron-lyuk pár rekombinálódhat, vagy megfelelő elektron- és lyukbefogók jelenlétében kémiai átalakulások mehetnek végbe. A képződő lyukak a felületen adszorbeált vízmolekulákkal reagálva például



hidroxilgyököket hozhatnak létre¹², vagy a vízben lévő szerves anyagról, annak adszorpciós-deszorpciós és redoxi tulajdonságaitól függően történik



elektronátmenet. A vizekben mindig jelen lévő molekuláris oldott oxigén az esetek döntő hányadában elektronbefogó⁽¹⁸⁾.



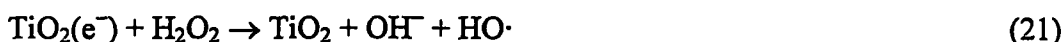
A keletkező szuperoxid-gyökionból szintén hidroxilgyök képződhet a





reakciók során.

Az oxidációs reakciókban a lyukon induló, hidroxilgyök képződésével járó reakcióknak (15, 16) jóval nagyobb szerepe van, elsősorban a TiO_2 részecskék felületén adszorbeálódó H_2O molekulák és HO^- ionok nagy koncentrációja miatt. Bebizonyosodott, hogy hidrogén-peroxid hozzáadásával jelentősen növelhető a fotobomlás hatékonysága¹³, részben a hidrogén-peroxid felület-katalizált bomlása, de döntően a



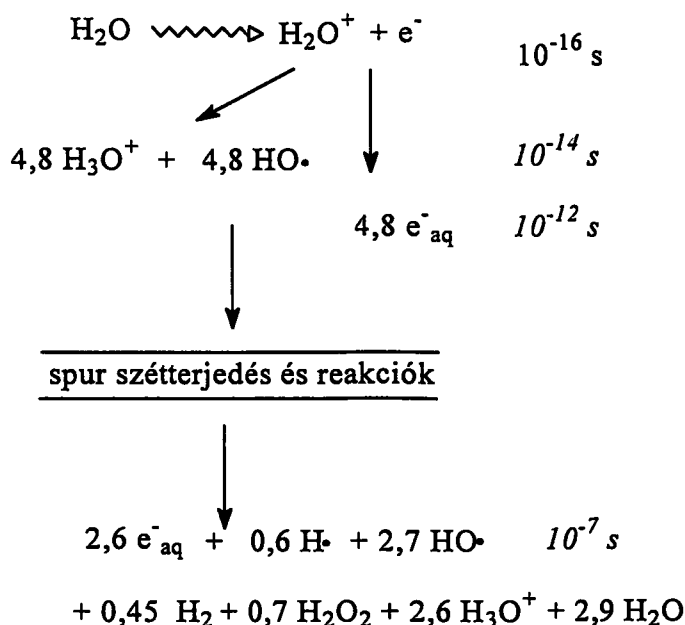
elektroncsapdázó reakció miatt. A heterogén fotokatalízis hatékonysága függ a pH-tól, mivel a határfelületen végbemenő töltésátmenetet és az anyagfélésegek adszorpcióis tulajdonságait befolyásolja az oldat pH-ja¹⁴.

Számos előnye mellett az eljárás hátránya, hogy a vízkezelésben való gyakorlati alkalmazásához még igen sok műszaki és technikai problémát (pl. a fotoreaktor típusának megválasztása, a katalizátorok kifejlesztése, illetve az alkalmazott fény hullámhosszúságának optimalizálása) kell megoldani.

2.1.4. A víz radiolízise

Az impulzus radiolízis^{15,16} során lineáris gyorsító, vagy *van de Graaf* generátor (esetleg ^{60}Co γ -sugárzásának segítségével) rövid (10^{-9} – 10^{-6} s) élettartamú, nagy energiájú elektronimpulzusokat állítanak elő, ezzel sugározzák be az oldatot. A radiolízis kezdeti termékei az ionizáló sugárzás mentén egy kicsiny térrészben képződő ún. *spur*-okban koncentrálódnak. A részecskék egy része itt reagál egymással, a másik része diffúzió segítségével kikerül az oldatba, ahol a szabad gyökök reagálhatnak az oldott anyaggal. Mivel a gyökök élettartama közelítőleg 10^{-7} másodperc, a reakciók sebességét döntően a diffúzió sebessége szabja meg.

A tiszta víz radiolízisének egyszerűsített folyamatát és a primer lépésben keletkező termékeket mutatja az 1. ábra.



1. ábra. A víz radiolízisének sémája. Az anyagfélésegek előtti számok az ún. G értéket, a 100 eV besugárzó energia hatására képződő mol-ok számát jelentik.¹⁰

A módszer nagy előnye más, reaktív intermediereket szolgáltató módszerekkel szemben az, hogy közepesen híg vizes oldatban ($c \leq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) a víz gyakorlatilag az összes besugárzó energiát elnyeli, így kielégítő pontossággal becsülhető a képződő primer gyökök mennyisége.

2.1.5. Ultraibolya fotolízis

A fotooxidációs folyamatokat indító



fotokémiai lépésben az ultraibolya fény hatására gerjesztett állapotú szerves részecske képződik. A gerjesztett állapot lecseng, vagy a molekula szétesik, de leggyakrabban elektronátmenettel járó



reakcióba léphet az alapállapotú vízben oldott oxigénnel. A gyökképződés másik lehetséges útja a szerves molekula



típusú hasadása gyökökre, amelyek reagálnak oxigénnel



szerves hidroperoxilgyökök képződése közben, majd tovább oxidálódhatnak akár a teljes lebomlásig.

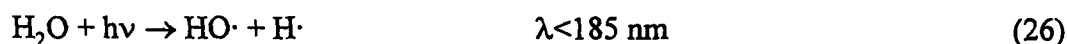
A fotooxidáció hatékonysága a vízben oldott anyagok fényelnyelésétől a sugárzás hullámhosszúságán, a folyamatok kvantumhasznosítási tényezőjétől, az alkalmazott sugárzás hullámhosszúságától, valamint az oldott oxigén koncentrációjától függ. Az ultraibolya fotolízist klórozott aromás vegyületek, fenolok, halogénezett alifások eltávolítására, illetve veszélyes ipari szennyvizek (pl. fém- és olajipar) kezelésére használják.

A legelterjedtebben alkalmazott sugárforrások a különböző nyomású higanygőzlámpák, amelyek emissziós tartománya a higanygőz nyomásával jól szabályozható. A kisnyomású higanygőzlámpa döntően 254 nm-en sugároz. Az ilyen hullámhosszúságú fény hatékonyan bontja a halogénezett alifás vegyületeket, (pl. trihalometánokat), azonban alkalmatlan szubsztituált aromás szennyezők hatékony eltávolítására. Kis költségigénye miatt elterjedten alkalmazzák levegő és vizek fertőtlenítésére, főként a gyógyászatban.

A közép- és nagynyomású higanygőzlámpák kisebb energiájú fotonokat emittálnak, ezért a szennyezők fotolitikus lebontására kevésbé elterjedten használják. Jól használhatók azonban a foto-Fenton reakcióknál és a heterogén fotokatalizátorok gerjesztésére.

2.1.6. A víz vákuum-ultraibolya fotolízise

A 185 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fény energiája már a víz



bontásához is elegendő. A víz moláris abszorbanciája 172 nm-en, gázfázisban $\varepsilon_{172} \approx 550 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$,¹⁷ folyadékfázisban közelítően $\varepsilon_{172} = 10,8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.¹⁸ A víz kvantumhasznosítási tényezője 147 nm és 185 nm között 0,72 és 0,33 között változik¹⁹, 172 nm-en 0,42.²⁰ A viszonylag nagy kvantumhasznosítási tényező és moláris abszorbancia biztosítja a hidroxil- és hidrogéngyökök nagy lokális koncentrációját. A (26) egyenlet alapján a víz VUV fotolízise során elsősorban hidroxilgyökök és hidrogénatomok keletkeznek, azonban egyes kutatók szerint²¹ játszódik a



reakció is $\lambda = 185 \text{ nm}$ -en $\Phi \approx 0,04$ kvantumhasznosítási tényezővel, ennek a reakciónak azonban semleges közegben elhanyagolható jelentősége van.

Az eddig bemutatott eljárásokkal ellentétben ebben az esetben erősen redukáló tulajdonságú „gyök”, a hidrogénatom is keletkezik, amely könnyen redukálja a nála pozitívabb redoxipotenciálú anyagokat, főleg a szerves ionokat. Szerves anyagokkal a hidroxilgyökhöz hasonló H-elvonási és -addíciós reakciókat mutat, bár absztrakciós reakciókban a hidroxilgyöknél kevésbé reaktív és szelektív. Ez a módszer disszertációm témája, ezért a továbbiakban viszonylag rövid múltját részletesebben áttekintem.

2.2. Vákuum-ultraibolya fotolízis

2.2.1. A vákuum-ultraibolya fény alkalmazásának lehetőségei

Vákuum-ultraibolya (VUV) fénynek a 200 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fénysugárzást nevezzük. Elnevezése abból adódik, hogy levegőben gyorsan elnyelődik, így csak vákuumon, illetve nem abszorbeáló gázokon (pl. Ar, N₂) hatol át. A VUV fotonok energiája ($E > 7,2 \text{ eV}$) elegendően nagy a legtöbb kémiai kötés felszakításához, így számos kémiai átalakulást indíthatnak.^{22,23}

A legtöbb anyag nagy moláris abszorbanciája miatt a VUV fény nagyon rövid úthosszon elnyelődik, a reakciók az oldat összterfogatához képest nagyon kicsi térfogatban (rétegben) játszódnak le,^{24,25} így a ténylegesen besugárzott és a teljes oldatterfogat aránya, valamint a reakcióelegy keverése lényeges az átalakulások sebessége szempontjából.

A vákuum-ultraibolya fény lehetséges gyakorlati alkalmazásai közé tartozik - a környezetkémiai felhasználás mellett - felületek tisztítása²⁶, vékonyrétegek bontása, vékony filmek (vezetők, félvezetők) leválasztása különböző felületekre.^{27, 28}

Gázhalmazállapotú szennyező anyagok hatékonyan bonthatók vákuum-ultraibolya fotolízissel. Számos illékony szerves vegyületet vizsgáltak, így például a tetrahidrofurán^{29,30}, 1,4-dioxán³¹, freonok^{32,33,34,35,36,37} (pl. CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CF_3Br , CF_3H), fotolízisét és a fotolízis kinetikáját. A VUV fotolízis a gázfázisú, heterogén fotokatalitikus (TiO_2/UV) eljárásnál hatékonyabbnak bizonyult pl. a butanol, butilamin, illetve a fenol bontására.³⁸

A vákuum-ultraibolya fotolízis környezetkémiai szempontból legígéretesebb területe a vizes oldatok fotolízise, amely a hidroxilgyökök generálása révén igen hatékony a vizes szerves mikroszennyezőinek eltávolításában. A gyakorlatban is jól használható sugárforrások kifejlesztése nyomán az utóbbi években egyre intenzívebb kutatások folynak ezen a területen^{39,40,41,42,43,44}. A VUV fotolízis hatékony oxidációs eljárásnak bizonyult olyan (pl. nitrogéntartalmú) szennyező anyagok lebontására, amelyekből az addig alkalmazott (pl. ózonon alapuló, vagy heterogén fotokatalitikus) eljárások során mérgező, káros (pl. cianid-származékok), illetve ezekkel az eljárásokkal nem lebontható melléktermékek keletkeznek.^{45,46} Vizsgálták alkoholok és fenolszármazékok lebonthatóságát is VUV fotolízissel.⁴⁷

Oxigéntartalmú gázok VUV fotolízise során ózon keletkezik, így a módszert ózon előállítására⁴⁸ is alkalmazzák. A vizes oldatok VUV fotolízisének és ózonolízisének együttes alkalmazásával a szennyező anyagok hatékonyabb lebontása érhető el.⁴⁹

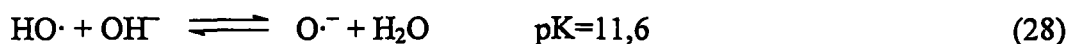
A VUV fotolízis előnye egyszerűsége mellett, hogy nem használ kémiai adalékokat, így segítségével a gyógyászatban vagy a mikroelektronikai iparban használt ultratiszta víz is kezelhető, előállítható. Ez az előny a kémiai és reakciókinetikai alapkutatásokban is jól hasznosítható.

2.2.2. A víz VUV fotolízise során keletkező gyökök jellemzői

A különböző oxidálószeres redoxipotenciáljait összevetve⁵⁰ elmondható, hogy a fluor ($E_0=3,03$ V) után a legerősebb oxidálószer a hidroxilgyök ($E_0=2,80$ V). Összehasonlításképpen, a vízkezelésben legelterjedtebben alkalmazott klór standard

redoxipotenciálja mindössze $E_0=1,36$ V, ami elmarad nemcsak a hidroxilgyök, de az ózon ($E_0=2,07$ V) és a hidrogén-peroxid ($E_0=1,78$ V) oxidáló hatásától is.

A hidroxilgyök erősen lúgos oldatokban gyorsan átalakul konjugált bázisává, oxidgyök-ionná ($O\cdot^-$).



Az oxidgyök-ion a hidroxilgyöknél renyhébben reagál szerves anionokkal (pl. Br^- , CO_3^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$). Szerves anyagokkal való reakcióikban a hidroxilgyök elektrofil, míg az oxid-gyökion nukleofil tulajdonságú.

A hidroxilgyök legfontosabb reakciói szerves anyagokkal a



hidrogén absztrakciós, az



addíciós, az

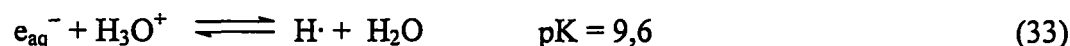


elektronátmenettel járó és a



gyökrekombinációs reakciók.

A hidrogénatom a hidratált elektron (e_{aq}^-) konjugált savjának tekinthető,



semleges és savas oldatokban a legfőbb redukáló anyagfőleség¹⁰.

Redoxipotenciálja $E_0= -2,1$ V, majdnem olyan erős redukálószer, mint a hidratált elektron ($E_0= -2,77$ V). A hidrogénatom szerves anyagokkal hidrogén-absztrakciós reakciókban

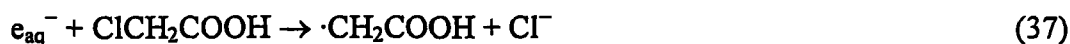
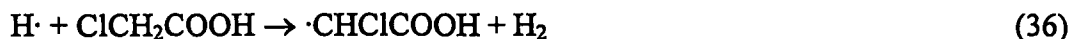


telített molekulákról hidrogénatomot von el, telítetlen kötésekre pedig



addicionálódik.

A hidratált elektron a hidrogénatomtól esetenként eltérő viselkedést mutat kémiai reakcióiban, példa erre a klórecetsavval való



reakcióik.

Oldatokban az oldott oxigén gyorsan befogja a hidrogénatomot



hidroperoxilgyök keletkezése közben. A reakció sebességi együtthatója $k_{38}=1,2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{51, 52}

A hidroperoxilgyök konjugált bázis párja a szuperoxid-gyökion ($\text{O}_2^{\cdot-}$).⁵³



A hidroperoxilgyökök és a szuperoxid-gyökionok rekombinálnak egymással



hidrogén-peroxid keletkezése közben ($k_{40}=8,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{41}=9,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$).¹⁰ A szuperoxid-gyökion



formában felírható rekombinációs reakciójáról igen ellentmondásos adatok találhatók az irodalomban. Az általánosan elfogadott vélemény szerint gyakorlatilag nem játszódik le, a reakció sebességi együtthatója nagyon kicsi ($k_{42} < 0,3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$)⁵³, más kutatók^{54, 55} azonban felírják a reakciót, $k_{42}=1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval⁵⁵.

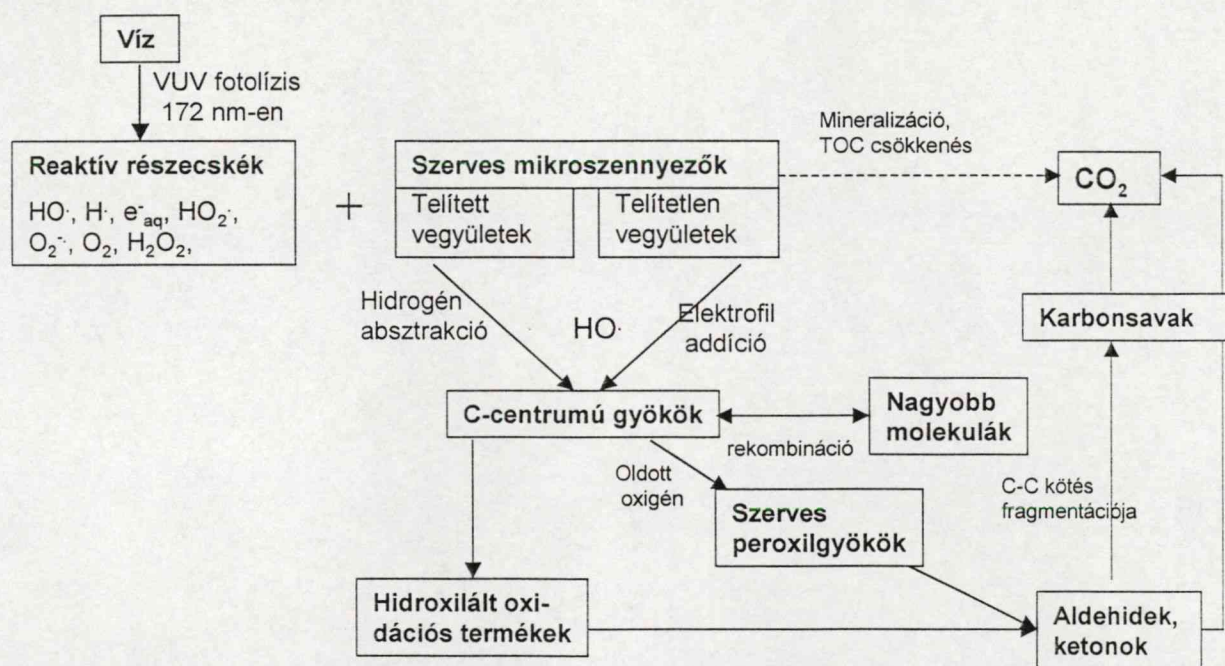
A szuperoxid-gyökion standard redoxipotenciálja⁵⁶ $E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0,33 \text{ V}$, illetve $E_0(\text{O}_2^{\cdot-}, 2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2) = +1,710 \text{ V}$, így szervesen ionokkal oxidációs és redukációs reakciókban is részt vehet. Szerves anyagokkal való



reakcióiban általában hidrogént von el.

2.2.3. Vizek szerves mikroszennyezőinek lebomlása

A vizes oldatok vákuum-ultraibolya fotolízise során keletkező gyökök reakcióiról viszonylag sok információ áll rendelkezésünkre, a szerves anyagok bomlásának pontos mechanizmusa és annak kinetikai lefutása azonban még jórészt ismeretlen. Az irodalomban elfogadott⁴⁷, egy valószínű reakciómechanizmust szemléltet a 2. ábra.



2. ábra. Vizek szerves mikroszennyezői VUV fotolízisének általánosan elfogadott sematikus mechanizmusa

A bemutatott mechanizmus a víz fotolízise során képződő hidroxilgyökök reakcióira alapul, azonban nem veszi figyelembe a víz fotolízise során keletkező hidrogénatom reakcióit.

2.3. Vákuum-ultraibolya sugárforrások

A VUV fotolízis széleskörű elterjedését elsősorban az excimer lámpák kifejlesztése^{57,58,59} és a kereskedelmi forgalomban való néhány évvel ezelőtti megjelenése tette lehetővé. Ezek a lámpák az addig alkalmazott sugárforrásoknál (pl. mikrohullámú gerjesztésű nemesgáz lámpák, kisnyomású higanygőzlámpák) jóval nagyobb fényteltjesítmény kibocsátására képes, folyamatosan sugárzó fényforrások.

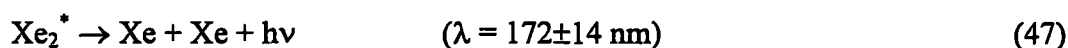
Az excimer lámpák működési elve^{60,61} az, hogy csendes elektromos kisülésben nemesgáz és/vagy halogén atomok gerjesztődnek, gerjesztett dimereket (*excimer* = *excited dimer*) képeznek, amelyek elbomlanak meghatározott hullámhosszúságú fény kibocsátása közben. A víz homolíziséhez elegendően nagy energiájú, 172 nm-en sugárzó Xe excimer lámpa példáján bemutatva, a következő folyamatok játszódnak le. Csendes elektromos kisülésben, az elektromos mező által felgyorsított nagy sebességű elektronok ütköznek xenon atomokkal,



majd a képződő gerjesztett xenon atomok semleges atomokkal ütközve instabil gerjesztett dimereket képeznek,



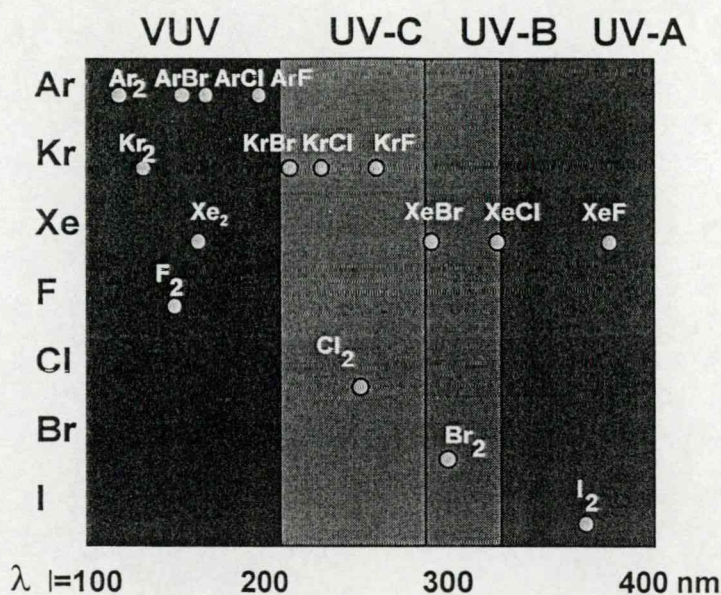
amelyek néhány ns alatt elbomlanak,



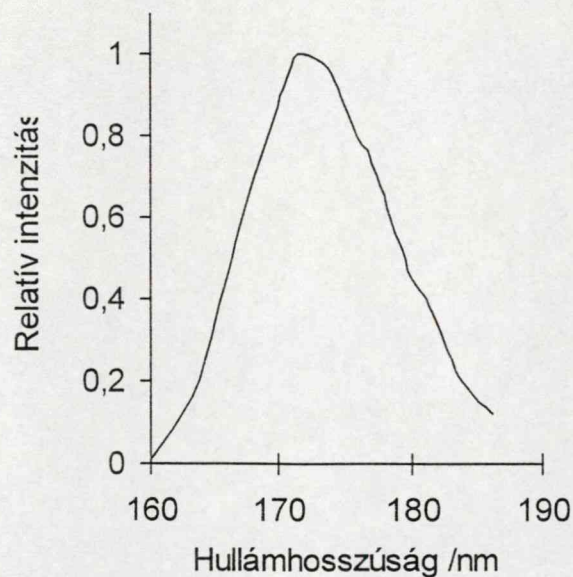
és gerjesztési energiájuk jelentős részét VUV foton formájában adják le.

A kibocsátott fény hullámhosszúsága függ a gáztöltet összetételétől, amint azt a 3. ábrán bemutatott példák szemléltetik. Így az Ar₂ 126 nm, a Xe₂ 172 nm, a KrCl 222 nm, a XeF 351 nm hullámhosszúságú fény kibocsátása közben stabilizálódik. Különböző gázkeverékek alkalmazásával elméletileg bármilyen hullámhosszúságú fény előállítható.

Az excimer lámpák alkalmazásának előnye az excimer lézerekkel szemben a gyakorlatilag folyamatos fénykibocsátás, más UV és VUV lámpákkal szemben pedig, hogy csak egy adott, viszonylag kis félerőssélességű hullámhossztartományban sugároznak (4. ábra).

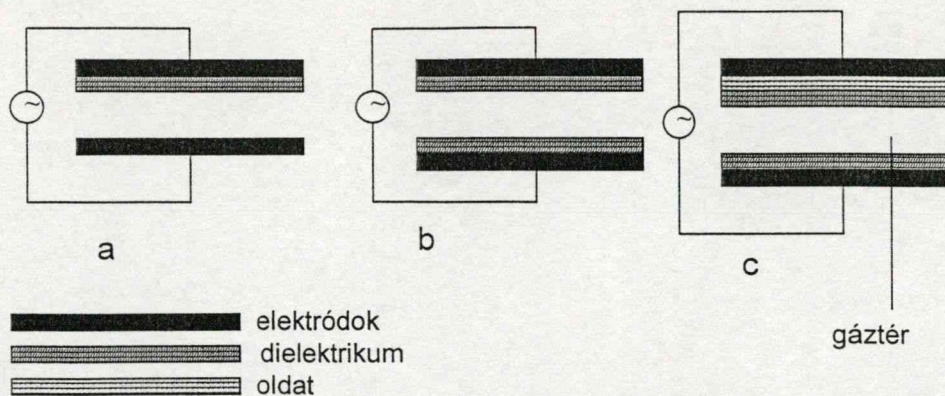


3. ábra. Néhány excimer által kibocsátott fény hullámhosszája



4. ábra. A Xe-excimer fényforrás emissziós spektruma ($\lambda=172\pm14$ nm)⁶².

Az excimer lámpák teljesítményét, működési stabilitását nagymértékben befolyásolja felépítésük és működési paramétereik. Jellemző a konstrukciókra, hogy az atomokat gerjesztő elektronokat váltakozó, nagyfeszültségű elektromos térben gyorsítják (5. ábra).



5. ábra. Az excimer lámpák sematikus szerkezete

A csendes elektromos kisülés két elektród (mint egy kondenzátor két lemeze) közötti gáztérben játszódik le. Az elektródok legalább egyike dielektrikummal fedett, hiszen az egyik (vagy mindkét) elektród a VUV fényt áteresztő speciális kvarc csővel (dielektrikum) (5. ábra) közvetlenül érintkezik, meghatározva így a „kondenzátor” kapacitását is. Az, hogy mekkora feszültség és frekvencia szükséges ahhoz, hogy a kondenzátorlemezek közötti gáztérben az elektronok energiája elegendően nagy legyen az atomok gerjesztéséhez, függ a kondenzátor kapacitásától, az elektródok távolságától, illetve a gáz nyomásától⁶². A tapasztalatok szerint 0,5 és 2,0 bar közötti gáznyomásnál a csendes elektromos kisülés hatékonysága (az egységnyi energiával gerjeszthető részecskék száma) a Xe-excimeres esetében alig változik, így a gyakorlatban célszerűen 1 bar nyomású xenonnal töltött lámpákat használnak. Az elektronok gyorsításához szükséges feszültség általában 2 – 10 kV, a frekvencia 50 Hz – 150 kHz, a lámpa előbb említett geometriai jellemzőitől függően. A sugárzási veszteség minimalizálása érdekében az elektródok gyakran közvetlenül érintkeznek a vizsgálandó oldattal vagy gázzal is (5. ábra). A tapasztalatok szerint a reakcióközeg anyagi minősége (dielektromos állandója) nemcsak a lámpa (a kondenzátor) átütési feszültségét befolyásolja, hanem a kibocsátott fotonok számát is⁶³. Így a kibocsátott fény intenzitása eltérő lehet az oldószer dielektromos állandójától függően, ha a lámpa falával (mint elektróddal) közvetlenül érintkező reakcióközeg gáz, apoláros (pl. n-pentán) vagy poláros folyadék (pl. vizes oldat). Hátránya ezen lámpáknak, hogy gondoskodni kell folyamatos hűtésükről, amely a nagyfeszültség alkalmazása miatt kellő körültekintést igényel.

Az újabb fejlesztésű excimer lámpák esetében már nincs szükség hűtésre^{64, 65} (pl. OSRAM)⁶⁵. Kifejlesztettek olyan Xe-excimer lámpákat is, amelyekben a xenont más módon^{66, 67}, pl. nagyenergiájú elektronnyalábbal⁶⁷ gerjesztik.

2.4. Vákuum-ultraibolya fény intenzitásának mérése

A fényforrás sugárzási teljesítményének meghatározására fizikai és kémiai módszerek is rendelkezésre állnak. A fizikai módszerek alkalmazása (fényérzékeny detektorok) elvben egyszerű és kényelmes, azonban speciális (a VUV sugárzást átengedő) szerkezeti anyagokat, valamint viszonylag gyakori és nehézkes (kémiai reakciókon alapuló) kalibrációt igényelnek. A kémiai módszerek (kémiai aktinometria) alapja, hogy a fényteljesítmény a fotonok által kiváltott kémiai változások követésével mérhető.

Az aktinométerek csoportosíthatók az alapján, hogy a reakciótermék keletkezését vagy a kiindulási anyag fogyását mérik. A



fotokémiai reakcióra felírható a

$$\left(\frac{d[D]}{dt} \right) = \Phi(\lambda) \cdot I(\lambda) \quad (49)$$

sebességi egyenlet, ahol $\Phi(\lambda)$ a kvantumhasznosítási tényező (az egy elnyelt foton hatására keletkező termékmolekulák száma), $I(\lambda)$ pedig az egységnyi idő alatt, egységnyi térfogatban elnyelt fotonok száma, feltételezve azt, hogy az oldószer nem nyeli el a fényt. (Hasonlóan felírható a kiindulási anyagok fogyására vonatkozó sebességi egyenlet is, ekkor - az előzővel nem biztos, hogy megegyező - kvantumhasznosítási tényezőt az egy foton hatására elbomló reaktánsmolekulák számát értjük.)

Amennyiben a C aktinométer gyakorlatilag a sugárforrás összes fényét elnyeli, – erre a VUV sugárzás esetén jó esély van – az integrált sebességi egyenlet

$$[D]_t - [D]_0 = \Phi(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot t \quad (50)$$

alakban adható meg, ahol t a megvilágítási idő, $[D]_0$ a termék kiindulási koncentrációja, $[D]_t$ pedig a termék koncentrációja a t időpillanatban. A kiindulási koncentráció alkalmas megválasztásával a termék koncentrációja lineárisan növekszik a megvilágítási idővel, a reakció nulladrendű, vagyis a reakció sebessége nem függ a kiindulási anyag koncentrációjától.

- A kémiai aktinométerekkel szemben támasztott legfontosabb követelmények, hogy
- ismert legyen a fény hatására lejátszódó reakció kémiai mechanizmusa,
 - az adott hullámhosszúságra pontosan ismerjük a kvantumhasznosítási tényezőt,
 - a kvantumhasznosítási tényező független legyen a fényintenzitástól, az aktinométer koncentrációjától és a hőmérséklettől,
 - a módszer legyen egyszerű, pontos, érzékeny, illetve a fotokémiai anyagok könnyen hozzáférhetőek legyenek.^{68,69}

2.4.1. Gázfázisban alkalmazható aktinométerek

A VUV tartományban – a víz és egyéb oldószerek fényelnyelése miatt – elsősorban gázhalmazállapotú aktinométereket alkalmaznak.

A *dinitrogén-oxid* esetében a fény hatására lejátszódó



reakció nitrogénre vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezője $\lambda=213,9$; $184,9$ és 147 nm-en $\Phi=1,40\pm0,1$, míg $\lambda=123,6$ nm-en $\Phi=1,18\pm0,03$.⁷⁰ A N_2O hátránya, hogy a módszer nagyon gondos hőmérséklet- és nyomásellenőrzést igényel.

A dinitrogén-oxidnál egyszerűbb, így könnyebben alkalmazható az *etilén*, amelynek VUV fotolízise során hidrogén és acetilén keletkezik. A hidrogén képződésére vonatkoztatott kvantumhasznosítási tényezője a 147 és 185 nm közötti hullámhossztartományban $\Phi_{\text{H}_2}=0,42 \pm 0,05$, függetlenül a nyomástól és a hőmérséklettől.⁷¹

A *szén-dioxid* csak a $100 - 160$ nm közötti hullámhosszúságú fény intenzitásának meghatározására alkalmas, ennek hatására a



reakcióban bomlik el, a bomlás kvantumhasznosítási tényezője $\Phi=1,0$.⁷²

A VUV fény intenzitásának meghatározására leggyakrabban az *oxigén* aktinometriát használják⁷³, mert

- széles hullámhosszúság-tartományban használható ($130 - 190$ nm),
- a keletkező ózon analízise egyszerű,
- nagyon érzékeny a 10^{12} - 10^{15} foton s^{-1} közötti intenzitások meghatározására.

A VUV sugárzás hatására lejátszódó



reakciók alapján az ózonképződésre javasolható elméleti kvantum-hasznosítási tényező $\Phi=2,0$. Tekintve, hogy az oxigén abszorpciós hatáskeresztmetszete⁶² $\lambda=172$ nm-en $\sigma=6\times 10^{-19}$ cm² ($\epsilon=156$ dm³mol⁻¹cm⁻¹), ezt a hullámhosszúságú fényt az atmoszférikus nyomású oxigén néhány mm-e elnyeli. Az ózon abszorpciós hatáskeresztmetszete ezen a hullámhosszúságon¹ kb. $\sigma=8,1\times 10^{-19}$ cm², ($\epsilon=211$ dm³mol⁻¹cm⁻¹), majdnem másfélszerese az oxigénének.

A fényforrás intenzitása (a kibocsátott fotonok száma) a

$$I(\lambda) = \frac{[\text{O}_3] \cdot N_A \cdot V}{\Phi \cdot t} \quad (55)$$

összefüggéssel számolható, ahol $[\text{O}_3]$ a t idő alatt képződő ózon koncentrációja, N_A az Avogadro-szám, Φ a kvantumhasznosítási tényező, V a fotoreaktor térfogata, $I(\lambda)$ pedig a lámpa által 1 másodperc alatt kibocsátott fotonok száma.

A lámpa által leadott fényteljesítmény, P , a

$$P = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot I(\lambda) \quad (56)$$

képlettel számítható.

Eliasson és Kogelschatz⁴⁸ az oxigén vákuum-ultraibolya fotolízisének vizsgálata során azt találta, hogy az ózon koncentrációja nem lineárisan növekszik az idővel 1%-os konverziók felett, hanem egy telítési értékhez tart. Ennek magyarázata az lehet, hogy nagyobb ózonkoncentrációk és besugárzási idők esetén az ózon



fotolízise során bomlik, ráadásul fotonokat is fogyaszt. Ehhez hozzájárul, hogy a fotokémiai lépésben keletkező oxigénatomok



reakciói miatt is csökken az ózonfelhalmozódás sebessége, hiszen a primer folyamatban (53) képződő oxigénatomok nem csak ózonban realizálódnak.

2.4.2. Folyadékfázisban alkalmazható aktinométerek

A gázfázisban alkalmazható aktinométerekhez hasonlóan viszonylag egyszerűen mérhető a fénymennyiség, ha alkalmasan megválasztott fotoaktív anyagot (pl. *ciklooktén*⁷⁴) fotolizálunk VUV sugárzást el nem nyelő oldószerben (pl. *n*-pentánban). Ezen aktinometria alapja, hogy oxigénmentes *n*-pentán oldatban a *cisz*-ciklooktén VUV fény hatására *transz*-ciklookténné alakul. A két izomer gázkromatográfiásan analizálható, a moláris abszorbanciák és a kvantumhasznosítási tényezők (I. táblázat) ismeretében az elnyelt fénymennyiség számolható.

I. táblázat. A ciklooktén izomerek moláris abszorbanciája és a ciklooktén izomerizáció kvantumhasznosítási tényezője 172 nm-en.²⁰

	$\varepsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Phi / \text{mol einstein}^{-1}$
<i>cisz</i> -ciklooktén	6130	0,32 (<i>cisz</i> → <i>transz</i>)
<i>transz</i> -ciklooktén	7490	0,44 (<i>transz</i> → <i>cisz</i>)

Említettem, hogy egy oldatba merülő excimer VUV fényforrás által kibocsátott fény intenzitása nemcsak a fényforrás geometriai paramétereitől függ, hanem az oldat dielektromos tulajdonságaitól is, amennyiben az része az elektródnak. A szerves oldószerben elvégzett aktinometria során kapott adatok ezért csak tájékoztatásul szolgálhatnak a vizes oldatok fotolíziséhez. A vizes közegű aktinometriás meghatározások egyelőre igen bizonytalanok, hiszen figyelembe kell venni a víz homolízisekor képződő gyökök reakcióit is. Erre tettek kísérletet *Heit* és munkatársai²⁰ amikor a *metanolt* javasolták vizes közegű VUV aktinométernek. A metanol egyrészt reagál a vízből - a (26) reakcióban - képződő gyökökkel,



másrészt



elnyeli a VUV fényt is. Ezen utóbbi (62) reakció kvantumhasznosítási tényezője $\Phi=0,69$, a tiszta metanol folyadék moláris abszorbanáciája $78,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.²⁰ A lámpa által kibocsátott fotonok száma a következő képlettel számítható,

$$I = 1,0575 \frac{d[\text{MeOH}]}{dt} \frac{V_R}{\Phi_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \Phi_{\text{MeOH}} \varphi_{\text{MeOH}}} \quad (63)$$

ahol V_R a reaktor térfogata, $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}$ a víz kvantumhasznosítási tényezője, Φ_{MeOH} a metanol kvantumhasznosítási tényezője, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ a víz által, φ_{MeOH} a metanol által elnyelt fotonok hányada.

Az eddig publikált eredmények – ahogy azt az aktinometriás módszerek problémái is mutatják – meglehetősen sok nyitott kérdést hagytak mind a VUV fotolízis kémiai mechanizmusa, mind reakciókinetikai értelmezésük és fotokémiai jellemzésük terén.

3. Célkitűzések

A Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken működő környezetkémiai kutatócsoport levegő és vizek szerves szennyezőinek nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való eltávolításának lehetőségeit vizsgálja. A szennyezők minél teljesebb lebontása mellett cél az is, hogy hasznos információkat szerezzünk a folyamatok részletes mechanizmusáról, kinetikájáról. Munkám elsősorban – a csoportban korábban alkalmazott ózonon, illetve heterogén fotokatalízisen alapuló gyökgenerálási eljárások mellett – a vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálatára irányult.

Első feladatom e téren Xe-excimer VUV fényforrás szerkesztése, építése és optimális működési feltételeinek meghatározása, illetve a lámpa által kibocsátott fény intenzitásának (időegység alatt kibocsátott fotonok számának) meghatározása volt. Ehhez a leggyakrabban használt oxigén aktinometriát alkalmaztam.

Vizes oldatok vákuum-ultraibolya fotolízisének vizsgálatához az oxigénen kívül más anyagokat nem tartalmazó tiszta vízben lejátszódó reakciók, a kísérleti körülmények (oldattérfogat, oldott oxigénkoncentráció, alkalmazott feszültség) hatásának tisztázása elengedhetetlen. Céлом volt ezek felderítése a fotolízis során keletkező hidrogén-peroxid képződésének követésével.

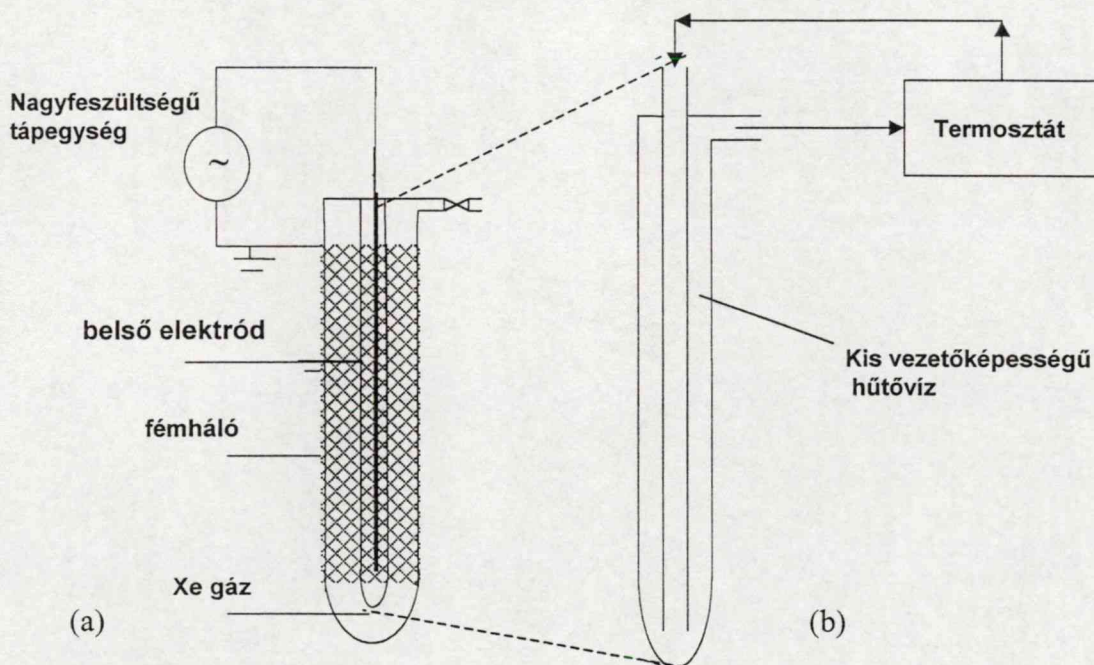
A víz VUV fotolízise során redukáló hidrogénatomok és oxidáló hidroxilgyökök keletkeznek, így a munka következő részében azt kellett tisztázni, hogy a két részecske együttes képződése hogyan határozza meg a besugárzott oldatok oxidációs-redukációs tulajdonságait. Ehhez modellvegyületnek a jól ismert redoxi tulajdonságokkal rendelkező hexaciano-ferrát(III)/hexaciano-ferrát(II) rendszert választottam.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik gyakorlati alkalmazása vizek szerves mikroszennyezőinek eltávolítása. A szerves szennyezők VUV fotolízisének vizsgálatakor egyik modellvegyületnek a fenolt választottam. Környezetvédelmi vonatkozások mellett az is szerepet játszott e választásban, hogy mind a kutatócsoportban, mind az irodalomból ismert más eljárások alkalmazása során összegyűlt tapasztalatok alapján megfelelő tesztvegyületnek ígérkezett a VUV fotolízis hatékonyságának, illetve a lejátszódó folyamatok mechanizmusának vizsgálatára. A minél teljesebb kép kialakítása érdekében céлом volt a fenol ténylegesen mért, illetve feltételezett bomlástermékei (dihidroxibenzolok, telítetlen karbonsavak) fotolízisének vizsgálata és az átalakulások konzisztens értelmezése is.

4. Kísérleti rész

4.1. A fényforrás

Az általunk készített Xe-excimer lámpák (6. ábra.) szintetikus, Suprasil jelzésű kvarcból készült, két koncentrikus csőből állnak, a belső cső külső átmérője 17 mm, a külső cső külső átmérője 23 mm, falvastagság 1 mm, a cső hossza minden esetben 210 mm. (A statikus reaktorban végzett oxigén aktinometriás kísérletekhez használt lámpa geometriai paraméterei eltértek ettől, ekkor a belső cső külső átmérője 15 mm, a külső cső külső átmérője 17 mm). A két cső közötti teret 1 bar nyomású nagytisztaságú (4.0 tisztaságú, Messer-Griesheim gyártmányú) xenon gázzal töltöttük meg. A nagyfeszültségű elektród az áramvezetésre szolgáló $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú nátrium-szulfát elektrolittal feltöltött belső csőbe merült.



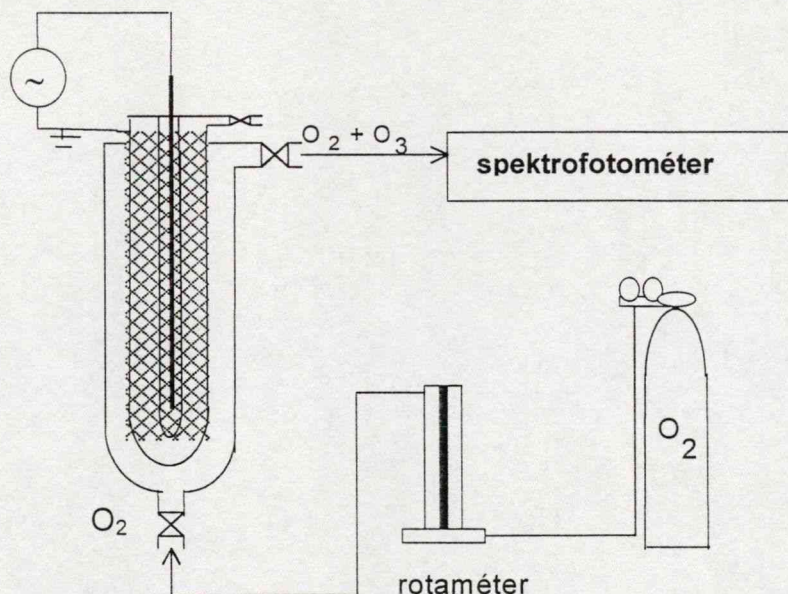
6. ábra. Xe excimer lámpa (a) és a nagyfeszültségű elektród hűtésének (b) felépítése

Az erős melegedés miatt szükség volt az elektrolit hűtésére. Ezt egy zárt hűtőkör beiktatásával oldottuk meg (6.b. ábra), melyben kis vezetőképességű ($R > 18 \text{ M}\Omega$) termosztált víz áramlik egy, az elektrolitba merülő üveghűtőn keresztül. A másik, földpotenciálra kapcsolt elektród a külső csőre húzott alumíniumháló volt, ha a lámpa gázt, illetve a külső csőre tekert platina szál, ha vizes oldatot tartalmazó reaktorba merült.

A mérések során két tápegységet használtam. Az egyik egy 50 Hz-en működő nagyfeszültségű transzformátor volt, a feszültség 0-20 kV között volt változtatható. A másik egy Osiris típusú (Kalotronics Bt.)* tápegység, a feszültség 0-10 kV között változtatható, a frekvencia 20 kHz. A gázreakcióknál mindkét, míg oldatok vizsgálatánál csak a nagyfrekvenciás tápegységet használtam.

4.2. A lámpa teljesítményének meghatározása oxigén aktinometriával

A 7. ábrán vázlatosan bemutatott reaktorban folyamatosan, egy kalibrált áramlásmérőn keresztül nagytisztaságú (4.5, Linde gyártmányú) száraz oxigéngázt áramoltattam a lámpa körül. A keletkező ózon-oxigén keveréket spektrofotométer (SPEKTROMOM 195) áramlásos küvettáján átvezetve, annak ózonkoncentrációját folyamatosan mértem. Az ózontartalmú gázt tefloncsöveken vezettem a küvettába, hogy kizárjam a műanyag csövekkel való esetleges reakció okozta ózonkoncentráció csökkenést. A mérés során az áramlási sebességet $4,0\text{--}55,5\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ között változtattam, ez a reaktorban 70 - 5 s tartózkodási időt jelentett. Az 50 Hz-en működő transzformátor feszültsége 5 - 20 kV között változott (a lámpában a Xe gáz átütési feszültsége kb. 4,5 kV volt).



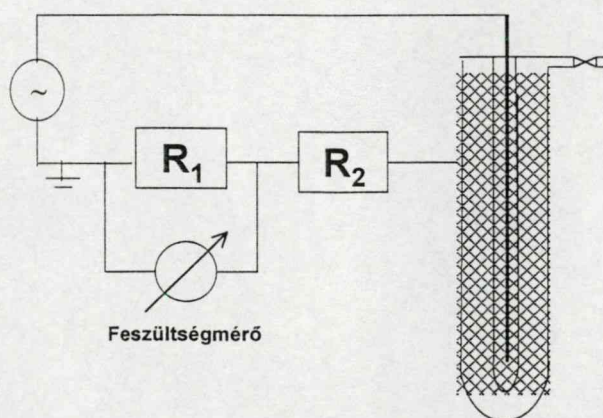
7. ábra. Az oxigén aktinometriás mérés kísérleti elrendezése az áramlásos kísérletek során

* A tápegység tervezéséért, elkészítéséért és lelkes munkájáért e helyen is köszönet illeti Kalocsai László elektromérnököt (Kalotronics Bt.)

Ugyanezt a módszert alkalmaztam a későbbiekben (az eredmények figyelembevételével) a nagyfrekvenciás (Osiris) tápegységgel működtetett lámpa teljesítményének meghatározására is, ekkor $20 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ gázáramlási sebességet és 0-10 kV közötti feszültséget alkalmaztam.

Az oxigén aktinometriás kísérletek egy másik sorozatában a lámpával egybeépített kvarcreaktorba töltött, adott nyomású, nagy tisztaságú oxigéngázt meghatározott ideig VUV fénnel világítottam meg. A reaktor térfogata 145 cm^3 volt. A keletkező ózon-oxigén keveréket egy kvarcablakkal ellátott, 5,35 cm elnyelési úthosszúságú gázcellába töltve az ózon koncentrációját spektrofotometriásan, Hewlett-Packard 8452A típusú spektrofotométeren határoztam meg. A gázfázisú ózonnak $\lambda=254 \text{ nm}$ -nél elnyelési maximuma van, ahol a moláris abszorbanciája $\varepsilon_{254}=2982,2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ¹. A kísérletek során a besugárzott oxigén nyomása 200, 300, 400, 600, illetve 760 torr, az alkalmazott feszültség 11 kV, a frekvencia 50 Hz volt. Ezen kísérleti paraméterek mellett a megvilágító VUV fény több, mint 99%-át elnyeli a reaktorban lévő oxigén.

Vizsgálataim során azt is meghatároztam, hogy a lámpa által felvett elektromos teljesítmény mekkora hányada realizálódik VUV sugárzásban. A bemenő teljesítmény meghatározásához a nagyfeszültségű kör áramát egy, a körbe kapcsolt $R_1=38,4 \text{ k}\Omega$ -os ellenálláson eső feszültség mérésével határoztam meg (8. ábra). Az áramkörbe egy nagyobb ellenállást ($R_2=494 \text{ k}\Omega$) is bekötöttem, ami az egymást követő mikrokisülések miatt pulzáló áramkörben a feszültségingadozásokat (az ún. „fehérzajt”) tompítja, és így stabilizálja az áramot.



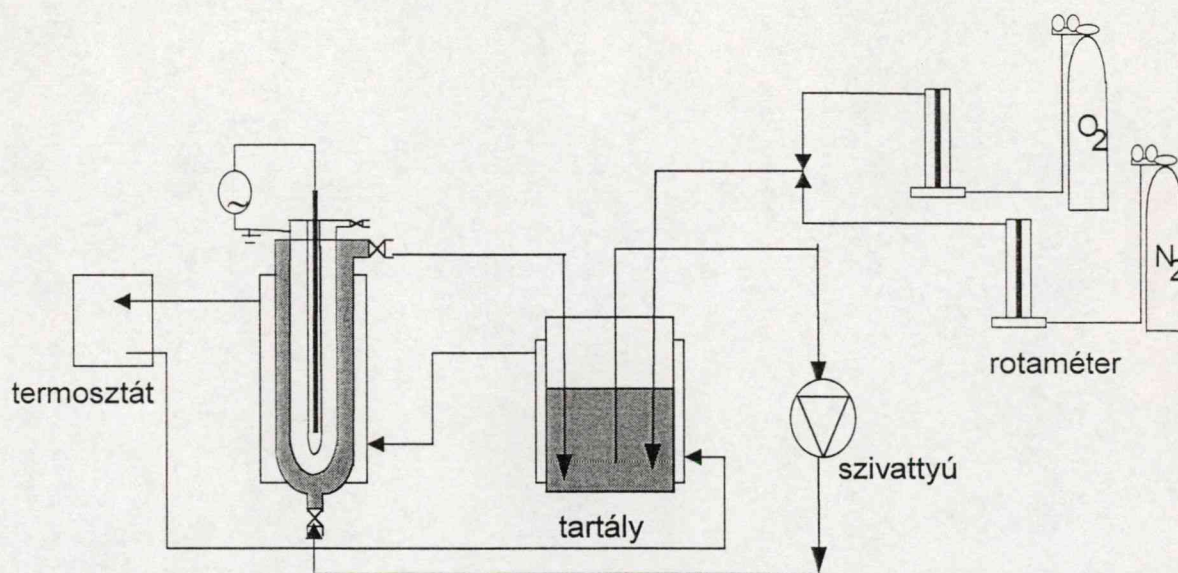
8. ábra. A lámpa által felvett teljesítmény meghatározásához alkalmazott kapcsolás vázlata

Az Osiris típusú, nagyfrekvenciás tápegység rendelkezik beépített áramerősség mérő műszerrel, így ebben az esetben a felvett teljesítmény egyszerűbben meghatározható volt.

4.3. Vizes oldatok VUV fotolízise

A vizes oldatok fotolízisének oldószerként kétszer desztillált, illetve MILLI-Q (Millipore) tisztítórendszerrel készített, nagytisztaságú vizet használtam. Az oldatok oxigénmentesítését (ha szükséges volt) nitrogén, illetve argon gáz átbuborékolásával oldottam meg.

A mérések során a lámpa egy 38 cm^3 oldatot tartalmazó termosztált reaktorba merült. Az oldatot a lámpa mellett a reaktoron és egy szintén termosztált tartályon keresztül keringtettem. A reaktort és a tartályt összekötő csövek üvegből, a csatlakozások, illetve a keringető szivattyú oldattal érintkező részei teflonból készültek. A szivattyúval keringetett oldat teljes térfogata rendszerint 170 cm^3 , az áramlási sebesség általában $6\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ volt. A kísérleti elrendezést a 9. ábra mutatja.



9. ábra. A vizes közegű VUV fotolízis kísérleti elrendezése

Oldatfázisú kísérleteim első részében megvizsgáltam az áramlási sebesség, a fényteljesítmény, a teljes oldattérfogat, és a vízben oldott oxigén koncentrációjának hatását a tiszta víz fotolízise során képződő hidrogén-peroxid mennyiségére.

Az áramlási sebességet (technikai okokból) $3\text{--}12\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ között tudtam változtatni. A fényteljesítményt a nagyfrekvenciás tápegység feszültségének $3,1\text{--}6,3\text{ kV}$ közötti változtatásával szabályoztam. A oldat teljes térfogatát $100\text{--}500\text{ cm}^3$ között változtattam.

A vízben oldott oxigén koncentrációját két párhuzamosan kapcsolt rotaméter segítségével szabályoztam, amelyek közül az egyikben nitrogén-, a másikon pedig oxigéngáz áramlott át (9. ábra). A két gáz áramlási sebességének arányát megfelelően beállítva és a gázkeveréket a tartályban lévő oldaton átbuborékolatva az oldott oxigén koncentrációja szabályozható volt. Az oldott oxigén koncentrációját Radelkis gyártmányú Mini-Digi típusú oxigén-érzékeny elektród segítségével mértem, ez (a mérés hibáján belül) megegyezett a Henry-törvény alapján számítható értékkel. A gázkeverék átbuborékolatása a tartályban lévő oldaton a besugárzás alatt folyamatos volt, az oldott oxigén koncentrációja gyakorlatilag állandó maradt a megvilágítás során. Az oldat pH-ját rendszeresen mértem.

A vízből képződő hidrogén-peroxid koncentrációjának meghatározásához Zhang módszerének⁷⁵ módosított változatát alkalmaztam, amely a leuko-kristályibolya torma-peroxidáz enzimmel katalizált oxidációján alapul. Az oxidáció sztöchiometrikusan játszódik le, és a keletkező kristályibolyának $\lambda=592$ nm-en intenzív fényelnyelése van ($\epsilon_{592}=75680 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}$). A módszer előnye, hogy igen kicsi hidrogén-peroxid koncentrációk ($\mu\text{mol dm}^{-3}$) is megbízhatóan mérhetők vele. A spektrofotometriás méréseket HP 8452A típusú diódasoros spektrofotométerrel végeztem.

Az oldatkinetikai vizsgálatok második szakaszában $1,0 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú hexaciano-ferrát(II) illetve hexaciano-ferrát(III)-oldatokat sugároztam be. A képződő, a kiindulástól eltérő oxidációs állapotú vasat tartalmazó ciano-komplexek koncentrációját spektrofotometriásan határoztam meg; a hexaciano-ferrát(II) oldatban képződő hexaciano-ferrát(III)-ion koncentrációját direkt elnyelése ($\lambda=420$ nm, $\epsilon_{420}=1027 \pm 2 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$)⁷⁶, a hexaciano-ferrát(II)-iont pedig berlini kék komplexképzési reakciója alapján ($\lambda=710$ nm)⁷⁷. A hexaciano-ferrát(II)-oldatokban keletkező hidrogén-peroxid meghatározásához az oldatokat megsavanyítottam (pH=4,0-re acetátpufferrel), a savanyítás után keletkező hexaciano-ferrát(III) többletmennyiségéből számítottam ki az oldatban lévő hidrogén-peroxid mennyiségét. (A reakció sztöchiometrikus lejátszódását $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KI adagolásával értük el). Mindhárom esetben kalibrációsorozatot készítettem, a koncentrációkat ezek felhasználásával határoztam meg.

A fenol és a maleinsav, illetve bomlástermékeik koncentrációjának VUV sugárzás hatására bekövetkező változását folyadékkromatográfiásan (Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpa, és L-4250 UV-Vis detektor) követtem. Az adatgyűjtést a Hitachi D-7000 HPLC System Manager kromatográfiás rendszervezérlő program végzi. A maleinsav bomlásának

vizsgálata során különböző koncentrációjú ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ tartományban) oxigénmentes oldatokat sugároztam be VUV fénnel. Az elválasztáshoz Lichrospher 100, RP-18 ($5 \mu\text{m}$) oszlopot, eluensként $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ H_3PO_4 -oldatot használtam, az áramlási sebesség $0,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A detektálás hullámhossza 210 nm volt. A fenol, illetve bomlástermékei elválasztásához BST Nucleosyl C-18 oszlopot ($4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), eluensként 48:52 arányú metanol-víz elegyet használtam. A reakciótermékek minőségi azonosítása és mennyiségi meghatározása ismert koncentrációjú standard minták kromatografálásával történt, a retenciósidők, illetve az egyes elválasztott komponensek megállított áramlásos módszerrel felvett spektrumainak felhasználásával.

A teljes szerves széntartalom (TOC) méréseket egy Shimadzu 5000A típusú TOC analízátorral végeztük.

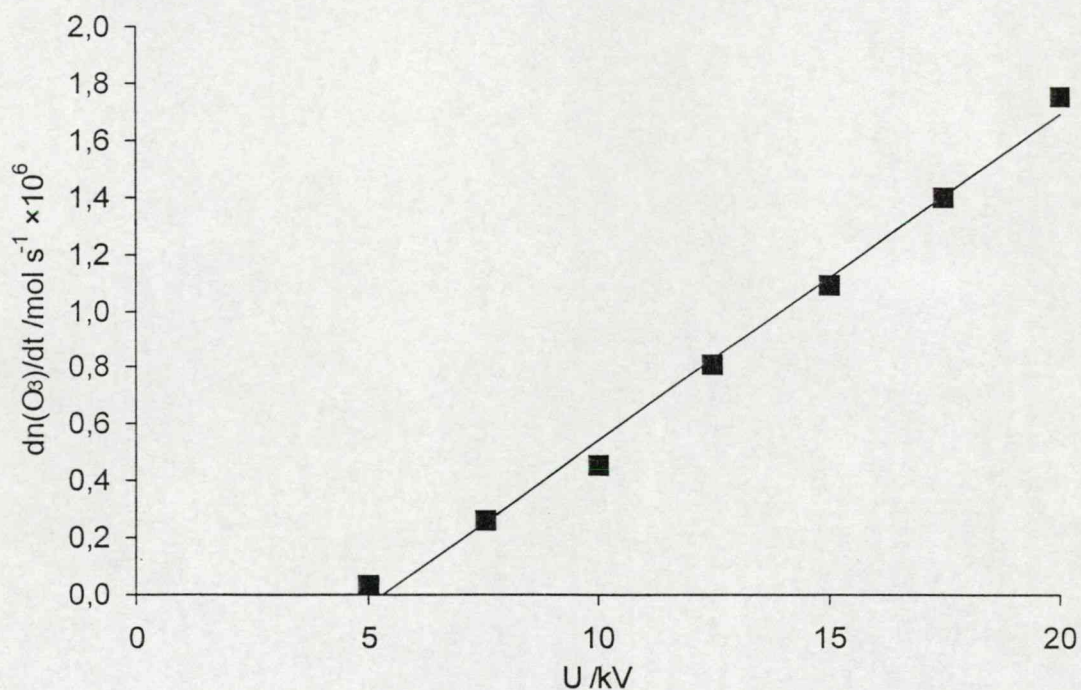
5. Eredmények és értékelésük

5.1. A lámpa teljesítményének meghatározása oxigén aktinometriával

A VUV lámpa által kibocsátott fényt teljesítmény meghatározásához gázfázisú oxigén aktinometriát alkalmaztam. Annak ellenőrzésére, hogy a módszer valóban alkalmazható-e a fényt teljesítmény meghatározására, több kísérleti paraméter, így a gerjesztő feszültség, reakcióidő és az oxigénkoncentráció változtatásának hatását is megvizsgáltam.

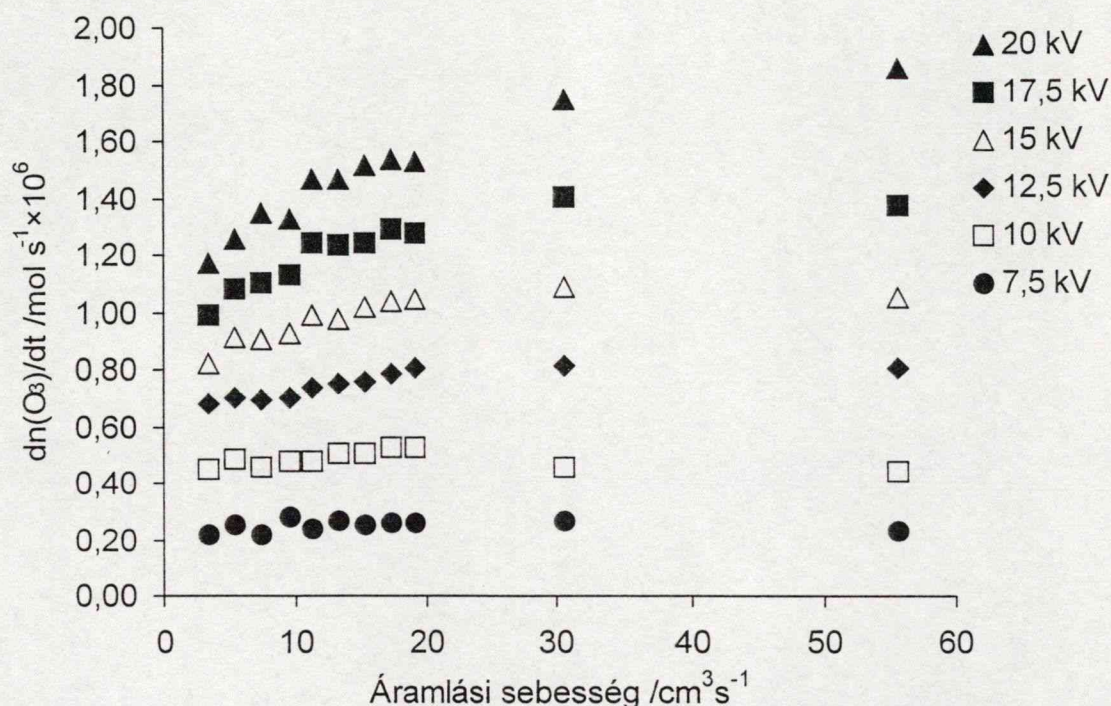
5.1.1. Kísérleti eredmények

Az első kísérletsorozatokban az 50 Hz-es transzformátor különböző kimenő feszültségeinél mértem a kialakuló ózonkoncentrációt. Az időegység alatt keletkezett ózonmolekulák száma egyenesen arányos az alkalmazott feszültséggel (10. ábra) egy, a lámpa geometriai paramétereitől függő átütési feszültség fölött.



10. ábra. Az ózonképződés sebessége az alkalmazott feszültség függvényében, áramlásos reaktorban, (áramlási sebesség = $33 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

Annak eldöntésére, hogy az adott kísérleti körülmények között a képződő ózon mennyisége (mólszáma) egyenesen arányos-e a fénytelsítménnyel (az (55) egyenlet valóban alkalmazható-e a fénytelsítmény számítására), adott feszültségeknél változtattam a reakcióidőt az oxigén áramlási sebességének változtatásával. Alacsonyabb feszültségeknél (fényintenzitásoknál), a várakozásnak megfelelően, az ózon képződési sebessége* független az oxigén áramlási sebességétől. Nagyobb feszültségeknél, illetve tartózkodási időknél (ami nagyobb ózonkoncentrációkat jelent) azonban ettől jelentős eltérést tapasztaltam, ahogy azt a 11. ábra szemlélteti.

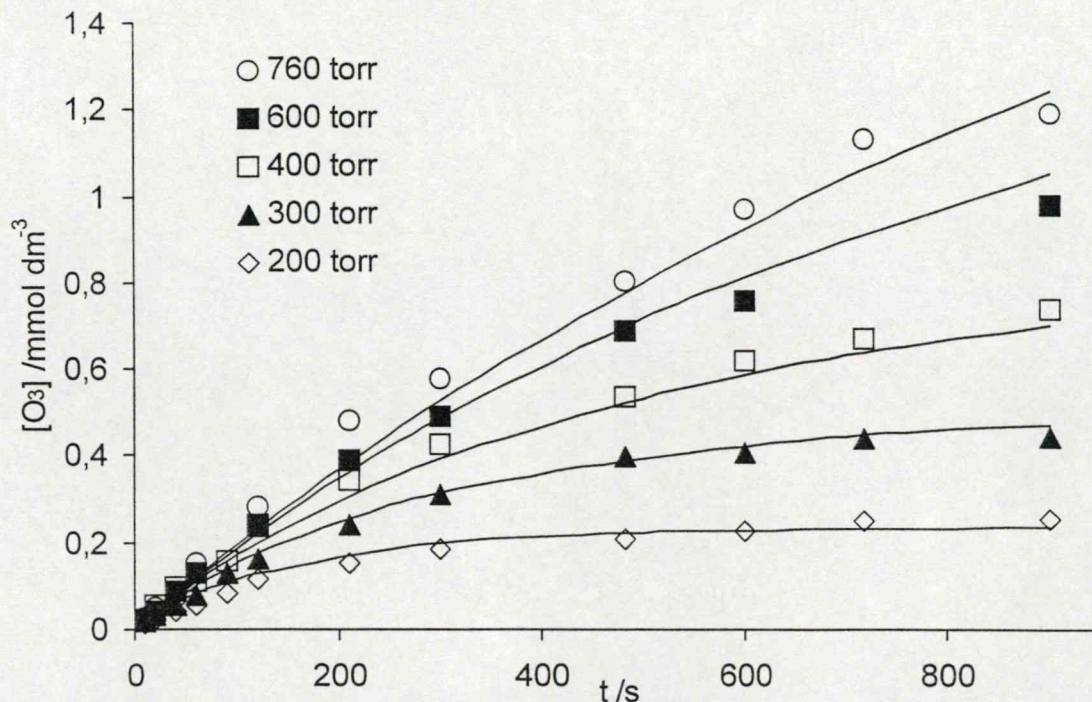


11. ábra. Az ózon képződési sebessége az oxigén áramlási sebességének függvényében különböző tápfeszültségeknél

A kísérleti tapasztalatok magyarázata lehet, hogy az ózonképződéshez vezető (53, 54) reakciók mellett más folyamatok is lejátszódhatnak, mint például az ózon lebomlása VUV fény hatására, vagy a keletkező oxigénatomok egyéb reakciói is. Ez azonban azt is jelenti, hogy az adott körülmények között a módszer nem használható aktinometriára egyszerűen, hiszen a reakciómechanizmus összetettebb a két lépést feltételező reakciósornál és az ózonképződésre vonatkozó kvantumhasznosítási tényező nem független az ózon (és esetleg az oxigén) koncentrációjától.

* Dolgozatomban az esetek többségében a reakciósebességek nem a koncentrációváltozás, hanem a mólszámváltozás sebességét jelentik, tekintettel a reakcióter inhomogenitására.

Az összefüggések további felderítésére mértem a kialakuló ózonkoncentrációkat különböző kezdeti oxigénkoncentrációk esetén zárt, nem áramlásos reaktorban. (12. ábra.)



12. ábra. Ózonfelhalmozódási görbék zárt reaktorban, különböző reaktornyomásokon (oxigénkoncentrációknál). (A folytonos vonalak a III. táblázatban megadott modellel végzett szimulációk eredményét mutatják.)

Irodalmi adatok és a reaktor méretei alapján feltételezhető, hogy az adott nyomásokon a kisugárzott összes foton elnyelődik a reaktorban, és ha mindegyik oxigénmolekulával való ütközésük fotoreakcióhoz vezet, az várható, hogy a keletkező ózon koncentrációja független a kezdeti nyomástól. A mérési eredmények alapján látható azonban, hogy már igen rövid - néhány másodperces - reakcióidők esetén is függ a keletkező ózon mennyisége a kezdeti oxigénkoncentrációtól, vagyis a kétlépéses reakcióséma bővítésre szorul, az ózonképződés oxigénre nézve nem tekinthető nulladrendűnek.

5.1.2. Az ózonképződés kinetikai modellje

A reakciómechanizmus felderítésére és a sebességi együtthatók megállapításához számítógépes modellszámításokat végeztem. Az alkalmazott modellben szereplő elemi reakciólépéseket és homogén rendszerekre az irodalomban javasolt sebességi együtthatókat

tartalmazza a II. táblázat. A kinetikai modellt egy közönséges differenciálegyenlet-rendszer írja le, amelyet a ZITA 4.0 programcsomag⁷⁸ segítségével oldottam meg.

II. táblázat Az ózonképződés bővített mechanizmusa

Reakció	Sebességi együttható /cm ³ molec ⁻¹ s ⁻¹
(1) $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	
(2) $\rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	
(3) $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$	
(4) $\rightarrow O(^1D) + O_2(^3\Sigma^-_g)$	
(5) $\rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Sigma^+_g)$	
(6) $\rightarrow O(^3P) + O_2(^3\Sigma^-_g)$	
(7) $O(^3P) + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6,0 \times 10^{-34}$
(8) $O(^3P) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8,0 \times 10^{-15}$
(9) $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$1,2 \times 10^{-10}$
(10) $\rightarrow O_2 + O(^3P) + O(^3P)$	$1,2 \times 10^{-10}$
(11) $O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(^1\Sigma^+_g)$	$2,0 \times 10^{-10}$
(12) $\rightarrow O(^3P) + O_2$	$2,0 \times 10^{-10}$
(13) $O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,2 \times 10^{-12}$
(14) $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O(^3P)$	$3,8 \times 10^{-15}$
(15) $O_2(^1\Sigma^+_g) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$4,0 \times 10^{-17}$
(16) $O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^1\Sigma^+_g) + O_2$	$2,0 \times 10^{-17}$
(17) $O_2(^1\Sigma^+_g) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O(^3P)$	$1,5 \times 10^{-11}$
(18) $\rightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_3$	$3,5 \times 10^{-12}$
(19) $\rightarrow O_2 + O_3$	$3,5 \times 10^{-12}$
(20) $O_2 + O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2 + O_2$	$7,2 \times 10^{-33}$

79

80

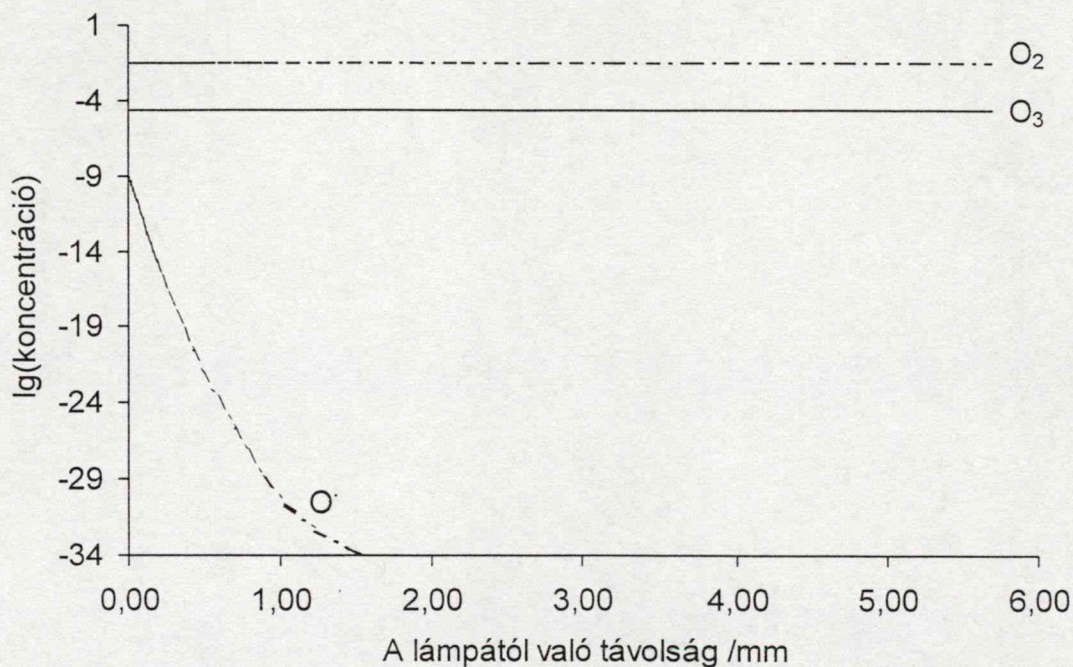
A számítások során feltételeztem, hogy a modellben szereplő (1) és (2) reakció sebessége csak a fény intenzitásától függ, így ez a két reakció nulladrendűnek tekinthető. A (3) - (6) reakciók elsőrendűek, sebességük függ az aktuális ózonkoncentrációtól. A számítások során az ózon és oxigén által elnyelt fotonok egységnyi koncentrációra vonatkoztatott arányát állandónak vettem, figyelembe véve moláris abszorbanciájukat. A fotokémiai reakciók sebességét paraméterbecslési eljárással számítottam ki. A számítógépes program segítségével szimuláltam az ózon felhalmozódási görbéket, (a 12. ábrán folytonos vonallal jelöltek). A modellezés során az egyes reakciókra elvégzett érzékenységi teszt, illetve a sebességi együtthatók részletes analízise azt mutatta, hogy az ózon felhalmozódás szempontjából csak a III. táblázatban megadott reakcióknak van jelentős szerepe.

III. táblázat Az ózonképződés egyszerűsített mechanizmusa

Reakció	Sebességi együttható / $\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}\cdot + \text{O}\cdot$	k_A
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}\cdot + \text{O}_2$	k_B
$\text{O}\cdot + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$k_C = 6,0 \times 10^{-34} \text{ cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{O}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$	$k_D = 8,0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$

Ezzel az egyszerűsített modellel elvégzett számítások az előzővel jól egyező eredményt adtak.

A modellszámítások egy másik sorozatát is elvégeztük a fénysugárzás reaktorban való inhomogén eloszlásának és az anyagféleségek diffúziójának figyelembevételével.



13. ábra. A részecskék koncentrációjának változása a távolság függvényében

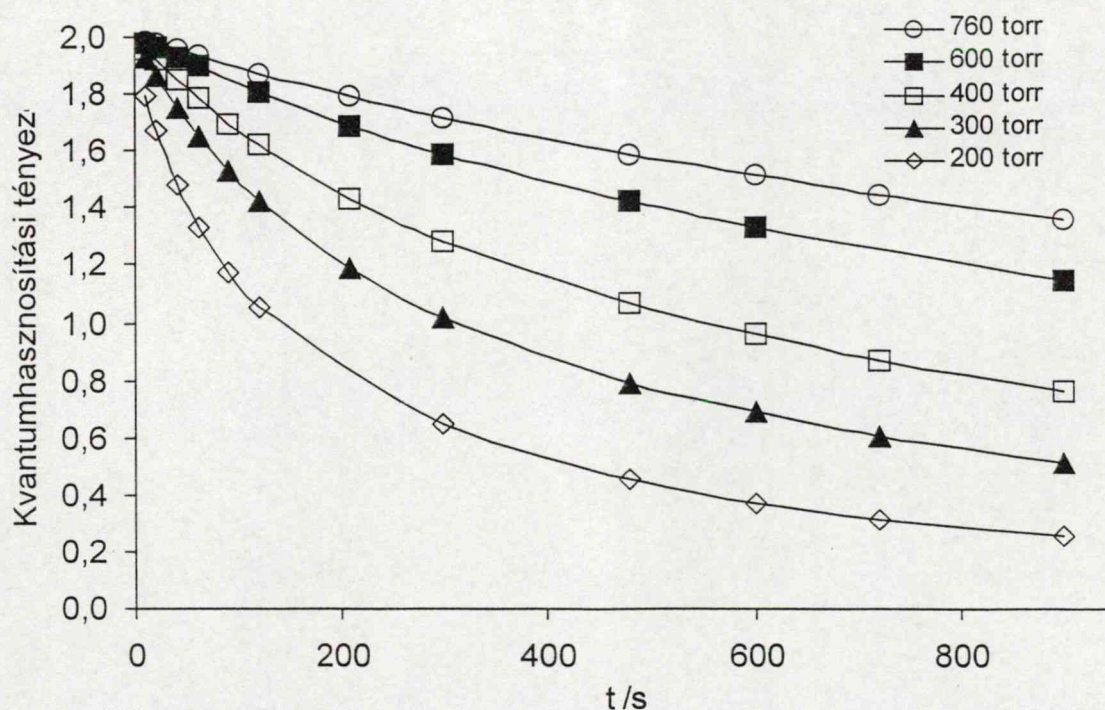
Az eredmények azt mutatták, hogy az oxigénatomok koncentrációja ugyan erősen függ a lámpától való távolságtól (13. ábra), azonban az oxigén és az ózonmolekulák eloszlása a reaktorban gyakorlatilag homogénnek tekinthető. Ennek megfelelően jó közelítéssel leírható a rendszer, ha azt homogénnek tekintjük.

5.1.3. A kvantumhasznosítási tényező számítása

A modellszámítások során kapott szimulált ózonkoncentrációk felhasználásával kiszámítottam az ózonképződésre vonatkozó Φ_t kvantumhasznosítási tényezőt,

$$\Phi_t = [O_3]_t / k_A \cdot t, \quad (64)$$

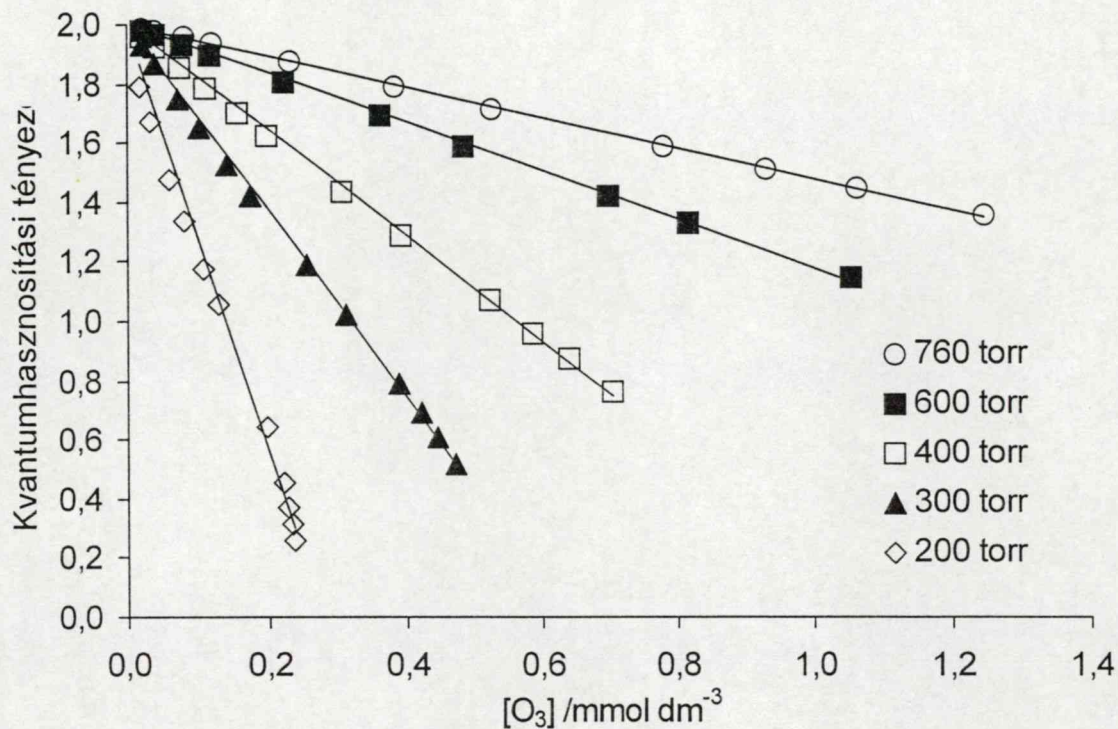
ahol k_A az oxigénatomot képező reakció sebességi együtthatója, $[O_3]$ az ózon koncentrációja a t reakcióidőnél. (A kvantumhasznosítási tényező számításánál figyelembe kellene venni a III. táblázat 2. reakciójának k_B sebességi állandóját is, azonban az oxigén és az ózon moláris abszorbanáciája, illetve koncentrációjuk alapján a VUV fotonok túlnyomó részét az oxigén nyeli el, így az ebből adódó tag elhanyagolható.) Mivel az ózonkoncentráció nem egyenesen arányosan növekszik a reakcióidővel, a számított kvantumhasznosítási tényező jelentősen csökken a reakcióidő előrehaladtával (14. ábra).



14. ábra. A számított kvantumhasznosítási tényező az idő függvényében

Ugyanakkor, ahogy az ábrán látható, $t = 0$ pillanatra extrapolált kvantumhasznosítási tényező megegyezik a $\Phi = 2$ elméleti értékkel.

Még érdekesebb eredményhez jutunk, ha a számított kvantumhasznosítási tényezőt a kialakult ózonkoncentráció függvényében ábrázoljuk (15. ábra). A kvantumhasznosítási tényező egyenesen arányos a reaktorban kialakuló ózonkoncentrációval és függ a kezdeti oxigénnyomásoktól is.



15. ábra. Kvantumhasznosítási tényező az ózonkoncentráció függvényében

A 15. ábrán bemutatott eredmények alapján a kvantumhasznosítási tényező kifejezhető a következő empirikus összefüggéssel,

$$\Phi = 2 - 1,10[\text{O}_3] / [\text{O}_2]^{1,94} \quad (65)$$

ami atmoszférikus oxigénnyomáson még egyszerűbb

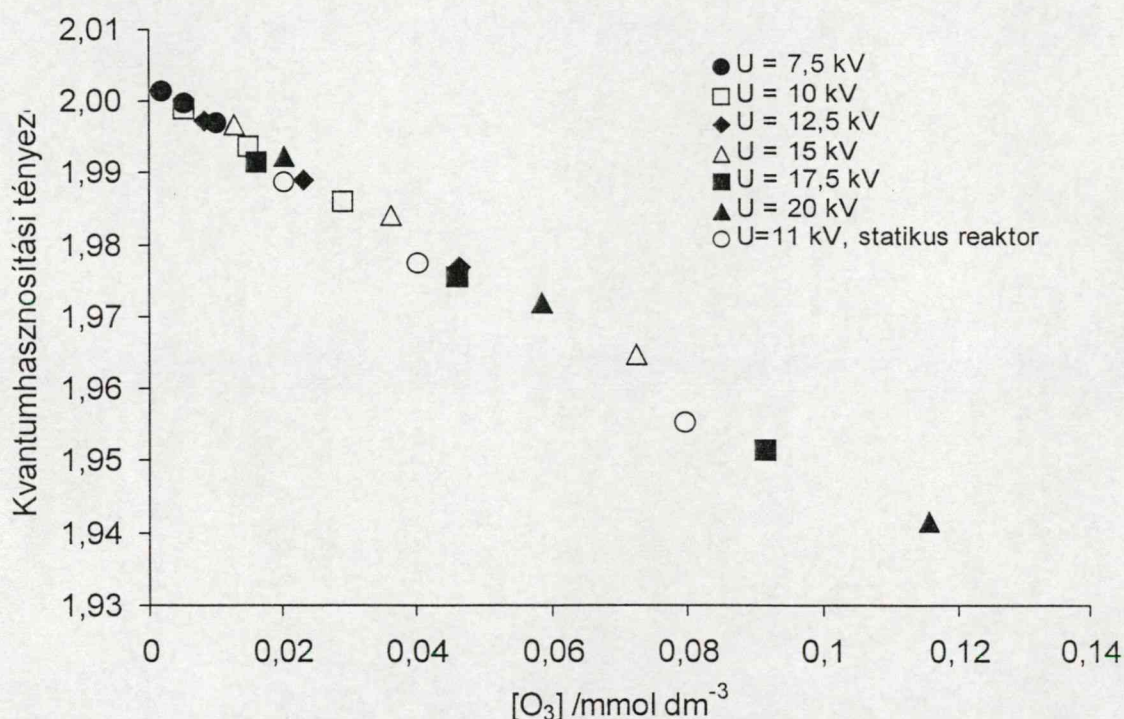
$$\Phi = 2 - 520[\text{O}_3] \quad (66)$$

alakban írható fel.

Az összefüggés alkalmazásának előnye, hogy a folyamat pontos kinetikájának modellezése nélkül, pusztán a kezdeti oxigén és a kialakuló ózonkoncentráció ismeretében

számítható a kvantumhasznosítási tényező, és így a lámpa által kibocsátott fényteltjesítmény.

Annak igazolására, hogy a kvantumhasznosítási tényező valóban nem függ a besugárzó fény intenzitásától, a modellt alkalmaztam az atmoszférikus nyomáson, különböző feszültségeknél, áramlásos kísérleti elrendezésben mért adatokra is. A kétféle mérési elrendezésben (áramlásos és statikus reaktorban) kapott eredményeket összehasonlítva (16. ábra) látható, hogy a lejátszódó folyamatok - így a kvantumhasznosítási tényező is - függetlenek a fény intenzitásától, illetve a fényforrás geometriájától.



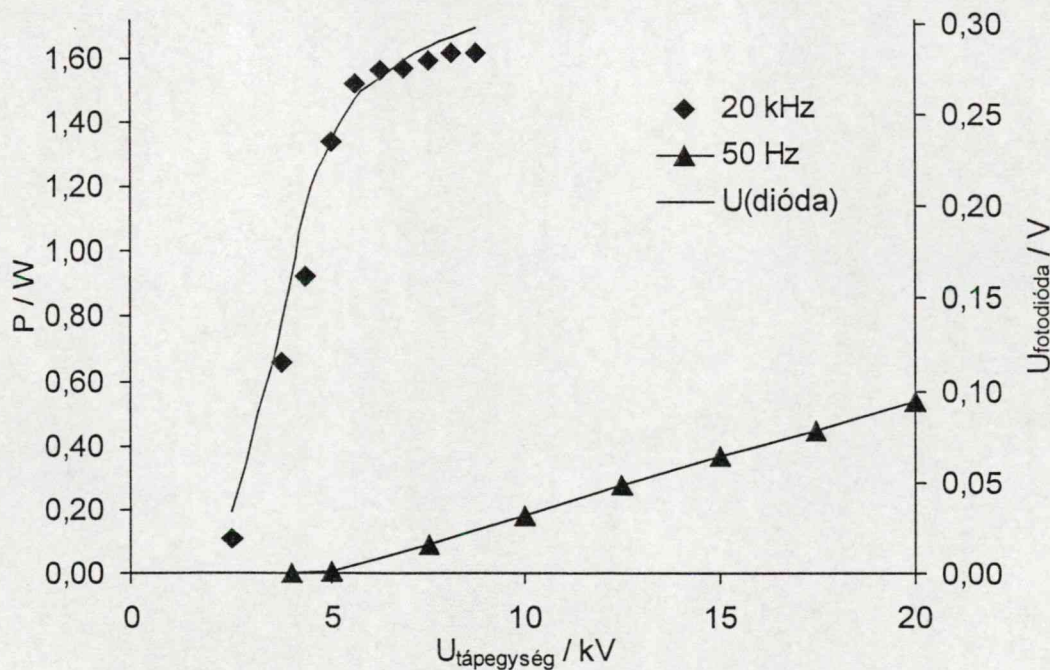
16. ábra. A kvantumhasznosítási tényező az ózonkoncentráció függvényében különböző bemenő teljesítmények esetén, atmoszférikus nyomású oxigéngázt tartalmazó reaktorokban.

Összefoglalva megállapítható, hogy az oxigén aktinometria alkalmazható VUV sugárforrások teljesítményének mérésére az általam megállapított, reakciókinetikai modellszámításokkal is alátámasztott összefüggés felhasználásával.

5.1.4. A Xe excimer lámpák teljesítménye és UV hatékonysága

Az ismertetett oxigén aktinometriás módszerrel meghatároztam a lámpa által kisugárzott fény teljesítményét a hálózati (50 Hz) és a nagyfrekvenciás (20 kHz) tápegység esetén is (17. ábra). Nagyobb frekvenciájú elektromos tér alkalmazása esetén, amint az látható, kisebb az átütési feszültség, illetve kisebb feszültséggel is jóval nagyobb fényt teljesítmény érhető el. Ugyanakkor megfigyelhető a nagyfrekvenciás tápegységgel üzemeltetett lámpa esetén, hogy egy bizonyos feszültség fölött már nem növekszik a kibocsátott fényt teljesítmény a feszültség, illetve a bemenő elektromos teljesítmény növelésével.

Megfigyeléseim szerint a VUV sugárzás mellett a lámpa látható tartományban is bocsát ki fényt. Más kutatók⁸¹ szerint ennek intenzitása arányos a VUV fényt teljesítménnyel. Ezt alátámasztották azon méréseim is, amelyek során a lámpa látható tartományú („parazita”) sugárzásának intenzitását egy, a reaktor külső falára erősített fotodióda feszültségének mérésével követtem (17. ábra).



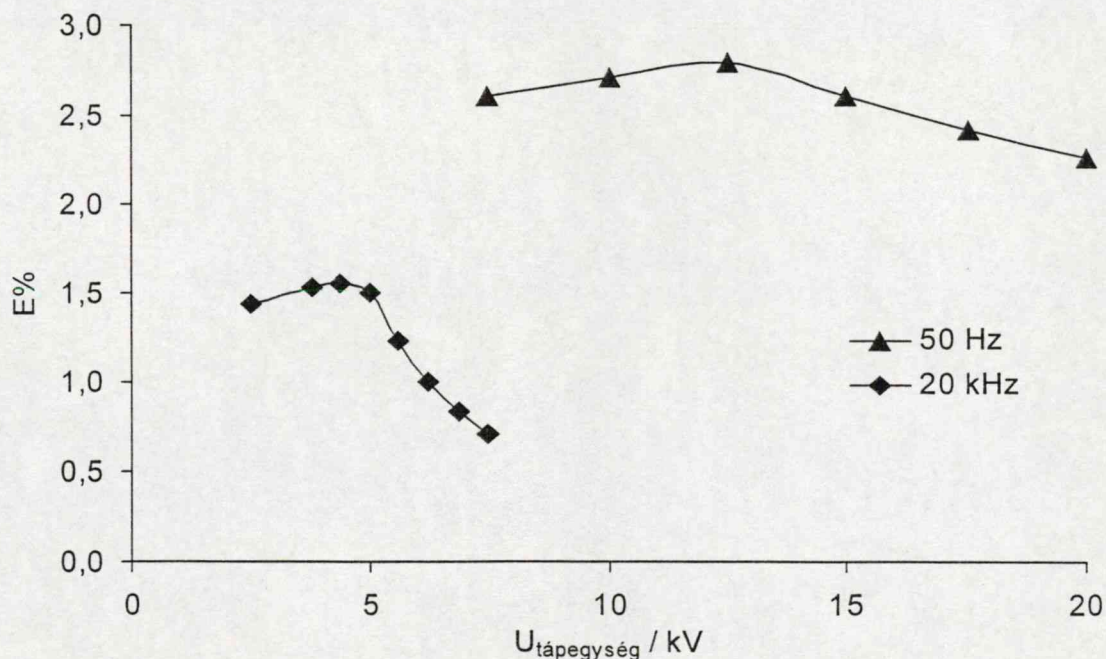
17. ábra. A lámpa által kibocsátott fény VUV teljesítménye és a fotodiódával mérhető látható összetevő intenzitása a különböző frekvenciájú tápegység feszültségének függvényében.

Ez az egyszerű mérés alkalmasnak bizonyult a lámpa állapotának gyors ellenőrzésére, (még oldatok vizsgálatánál is, különösen, ha a vizsgált közeg nem nyel el a látható tartományban), bár a VUV fénytelsítményt csak aktinometriás módszerrel lehet pontosan meghatározni.

A felvett elektromos teljesítmény és a lámpa által leadott VUV fénytelsítmény ismeretében a lámpa UV hatékonysága a

$$E\% = \frac{P_{VUV}}{P_{felvett}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (67)$$

képlettel számítható. A lámpa így számolt VUV hatékonyságát a 18. ábra mutatja. Az a tapasztalat, hogy a feszültség (a felvett teljesítmény) növelésével csökken a lámpa hatékonysága, összhangban van más kutatócsoportok tapasztalataival⁸². Látható, hogy bár nagyobb frekvenciájú váltakozó feszültséget alkalmazva nagyobb a kisugárzott VUV fénytelsítménye, kisebb az energiafelhasználás hatékonysága. A felvett és fény formájában leadott energia közötti különbség hő formájában jelenik meg, ezért, különösen a nagyfrekvenciájú tápegység alkalmazása esetén, szükséges a lámpa gondos hűtése.



18. ábra. A lámpa VUV hatékonysága az alkalmazott feszültség függvényében a különböző frekvenciájú tápegységekkel

A fenti eredmények alapján a további kísérletek során általában (20 kHz frekvencia mellett) 5 kV feszültséget alkalmaztam.

5.2. Az oldott oxigént tartalmazó tiszta víz vákuum-ultraibolya fotolízise

Vizes oldatok vizsgálatának megkezdésekor először a (legfeljebb oldott levegőkomponenseket tartalmazó) tiszta vízben VUV sugárzás hatására lejátszódó folyamatokat tanulmányoztam.

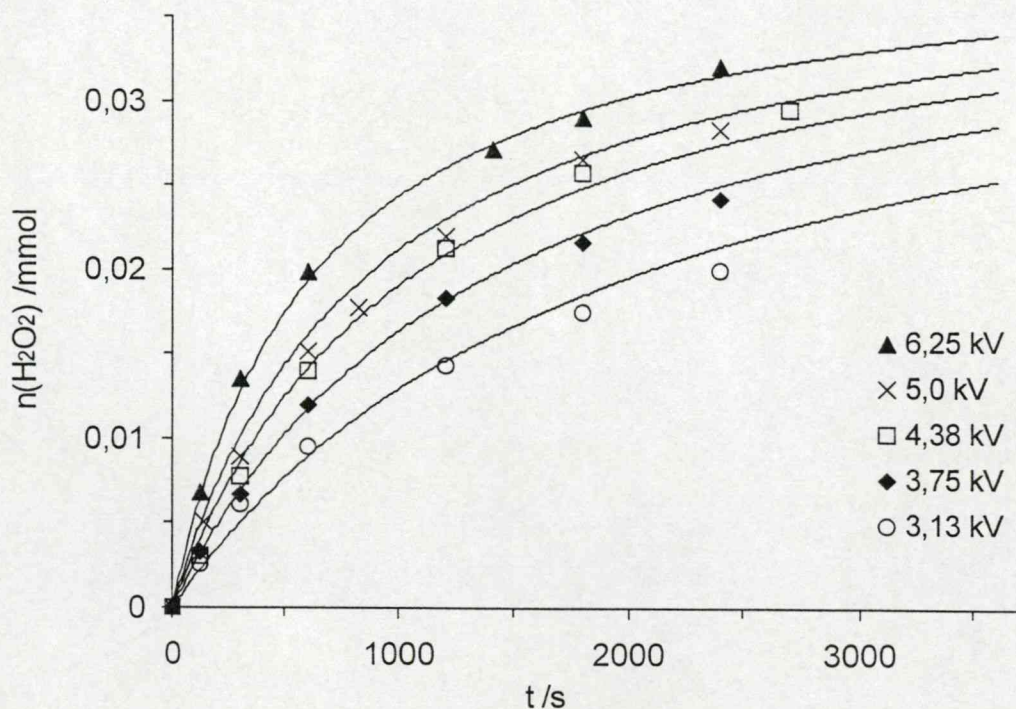
Ismert, hogy a víz VUV fotolízise során a keletkező hidroxilgyökök rekombinációjából, vagy a hidrogénatomok oldott oxigénnel való reakciója nyomán hidrogén-peroxid keletkezik. Annak megállapítására, hogy a kísérleti körülmények hogyan befolyásolják a fotolízist, megvizsgáltam megvilágítás idejének (az oldat áramlási sebességének), az oldat teljes térfogatának, illetve az oldott oxigén koncentrációjának hatását a hidrogén-peroxid képződésére.

5.2.1. Kísérleti eredmények

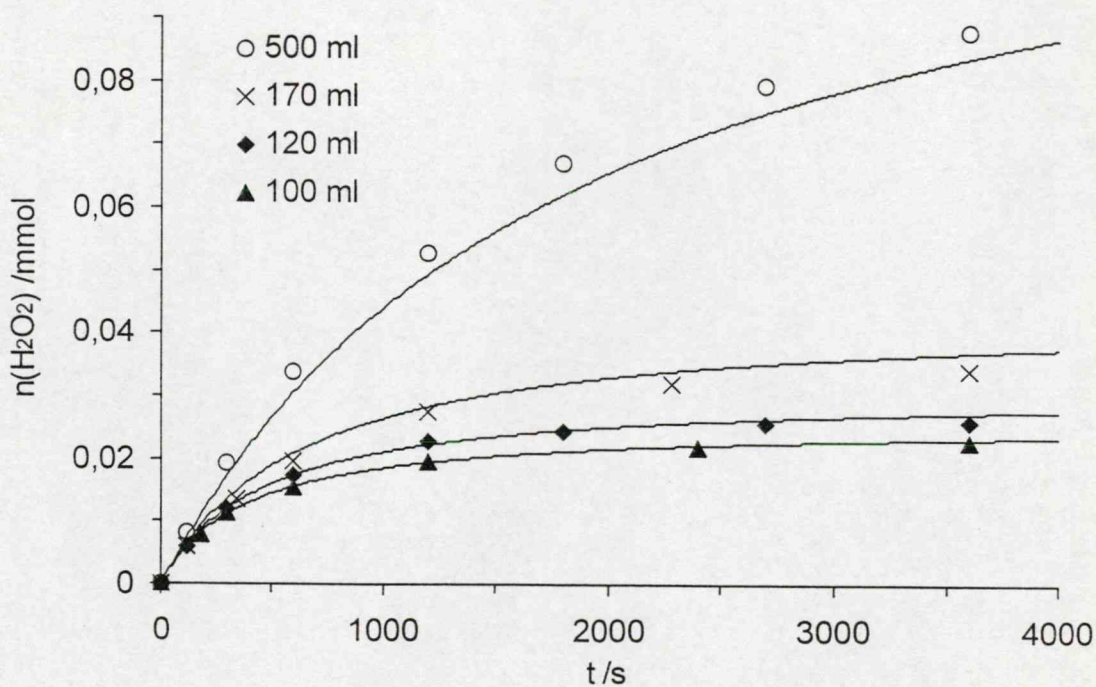
A kísérleteket az ismertetett áramlásos reaktorban végeztem. Az oldat áramlási (keringési) sebességét $3\text{--}12\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ közötti tartományban változtattam. Adott teljes oldattérfogatnál (V_R) az áramlási sebesség számottevő (a kísérleti hibát meghaladó) hatását nem tudtam kimutatni a hidrogén-peroxid képződésre.

A kísérletek következő sorozatában levegővel egyensúlyban lévő tiszta vízben csak a besugárzó fény teljesítményét változtattam, a tápegység feszültségének szabályozásával. Azt tapasztaltam, hogy a hidrogén-peroxid képződés sebessége növekszik a feszültség (fényintenzitás) növelésével (19. ábra).

Az oldat teljes térfogatát rögzített fénytelsítménynél és oxigénkoncentrációnál változtatva azt tapasztaltam, hogy nagyobb össztérfogatú oldatokban kisebb a hidrogén-peroxid koncentráció növekedésének sebessége, ekkor azonban nagyobb mennyiségű hidrogén-peroxid halmozódik fel, és képződésének mólszámmra vonatkozó kezdeti sebessége gyakorlatilag nem függ az oldat térfogatától (20. ábra).

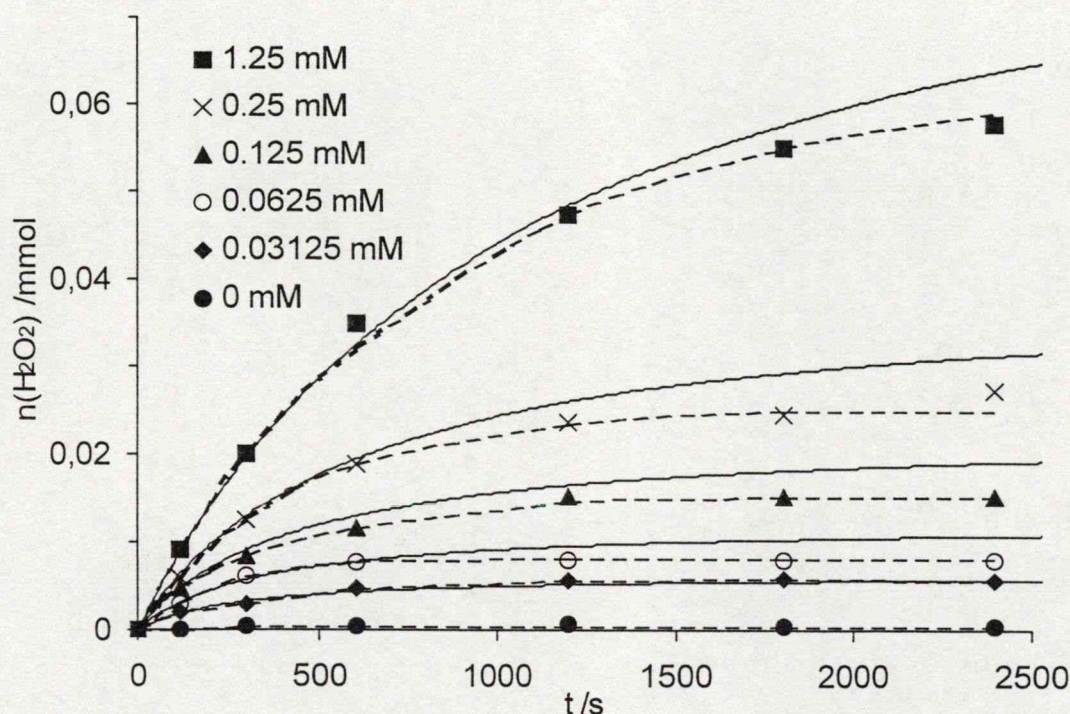


19. ábra. Hidrogén-peroxid felhalmozódási görbék különböző lámpa tápfeszültségek esetén, levegővel egyensúlyban lévő vízben ($V_R=170 \text{ cm}^3$)



20. ábra. A képződő hidrogén-peroxid mennyisége különböző reaktortérfogatoknál levegővel telített oldatokban ($U=5 \text{ kV}$)

A vízben oldott **oxigén koncentrációjának** növelésével növekszik a keletkező hidrogén-peroxid mennyisége és képződésének kezdeti sebessége is, ahogy azt a 21. ábrán bemutatott kísérleti eredmények mutatják. Megjegyzendő, hogy az oxigénmentes oldatban képződő hidrogén-peroxid mennyisége nagyon csekély. Ez az eredmény azt igazolja, hogy a hidrogén-peroxid keletkezését a vízben oldott oxigén koncentrációja döntően befolyásolja.



21. ábra. Hidrogén-peroxid felhalmozódási görbék különböző oxigéntartalmú oldatokban ($U=5$ kV, $V_R=170$ cm³).

5.2.2. Az eredmények értékelése empirikus összefüggésekkel

Az eredmények megfelelő értelmezéséhez és értékeléséhez első közelítésben azok empirikus formulákkal való leírására törekedtem. A mérési pontokra

$$n = \frac{a \cdot t}{b \cdot t + 1} \quad (68)$$

típusú telítési görbéket illesztettem, ahol n a t idő alatt képződő hidrogén-peroxid móljainak száma, a és b pedig a reakciókörülményektől függő állandók. Így jó közelítéssel

megállapítható a hidrogén-peroxid képződésének kezdeti sebessége $((dn/dt)_{t=0}=a$ [mol s⁻¹]), és a hidrogén-peroxid mennyiségének (hosszú megvilágítási időkhöz tartozó $n_{t=\infty}=a/b$ [mol]) telítési értéke minden egyes kinetikai mérésorozatra.

Az empirikus formulával leírt kinetikai paraméterek összehasonlításából kiderült, hogy adott oxigéntartalmú oldatban a hidrogén-peroxid képződésének kezdeti sebessége csak a tápfeszültségtől, azaz a megvilágító fény intenzitásától függ.

A hidrogén-peroxid telítési mennyisége, $(n_{t=\infty})$ azonban független a fényteljesítménytől. Ez azt is jelenti, hogy a (68) egyenlet b paramétere függ a -tól is, így

$$n = \frac{a \cdot t}{a \cdot b' \cdot t + 1} \quad (69)$$

alakban is felírható, ahol b' állandó, amennyiben a kísérleti körülmények közül a fényteljesítményen kívül más nem változik. Az oldat térfogatának hatására vonatkozó számítások azt mutatták, hogy a $n_{t=\infty}$ egyenesen arányos az oldat teljes térfogatával, ugyanakkor a hidrogén-peroxid telítési koncentrációja nem függ a térfogattól. Ez alapján a b' paraméter megadható a

$$b' = f\left(\frac{1}{V_R}\right) = \frac{b''}{V_R} \quad (70)$$

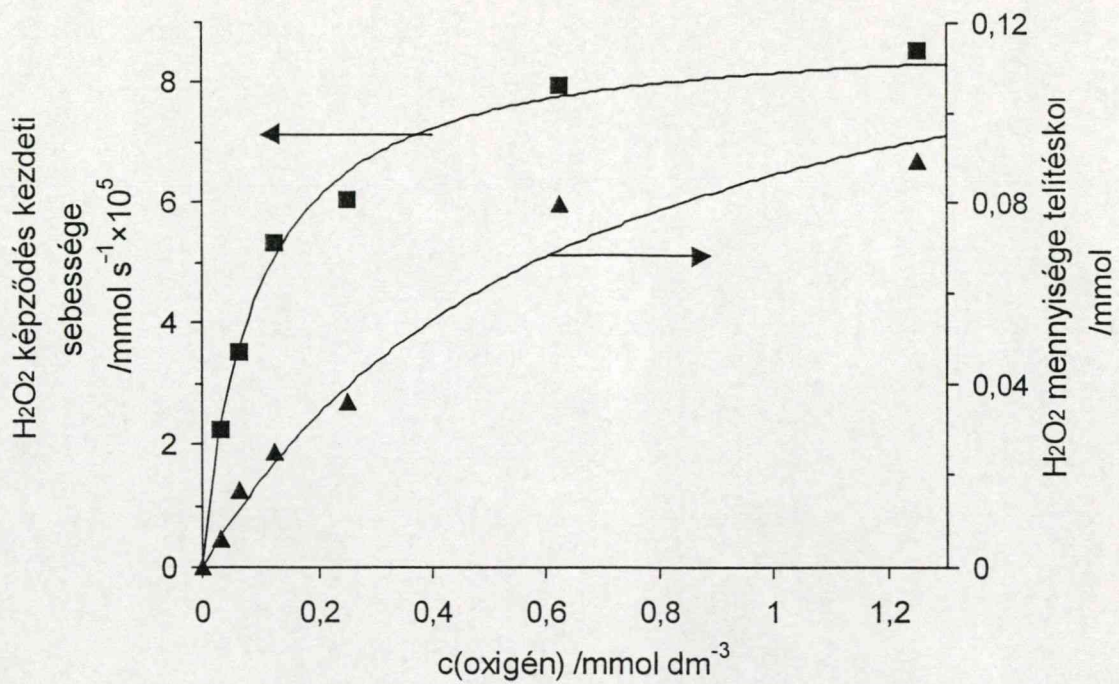
formában, a (68) egyenlet pedig

$$n = \frac{a \cdot t}{\frac{a}{V_R} \cdot b'' \cdot t + 1} \quad (71)$$

formában írható fel, ahol b'' független az oldat teljes térfogatától és a fény intenzitásától.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a fotolízis kezdetén a képződő hidrogén-peroxid mennyiségét a fény intenzitása határozza meg, míg a hidrogén-peroxid felhalmozódásában, illetve a telítési jelleg kialakulásában a másodlagos reakciók játszanak szerepet.

A hidrogén-peroxid képződésének kezdeti sebességét, illetve a hidrogén-peroxid telítési mennyiségét kiszámolva a különböző oxigéntartalmú oldatokban megállapítható, hogy mindkettő növekszik az oldott oxigén koncentrációjával, rögzített megvilágító VUV fényteljesítménynél (22. ábra).



22. ábra. A hidrogén-peroxid képződésének kezdeti sebessége, és a hidrogén-peroxid telítési mennyisége az oldott oxigén koncentrációjának függvényében, 5 kV tápfeszültség és 170 cm³ teljes oldattérfogat esetén

Az oldott oxigén koncentrációjának hatására vonatkozó, a kísérleti eredményeken alapuló számolások azt mutatták, hogy a hidrogén-peroxid kezdeti képződési sebessége és az oldott oxigén koncentrációja között a

$$a = a^* \cdot \frac{A \cdot [O_2]}{A \cdot [O_2] + 1} \quad (72)$$

összefüggés írható fel, ahol $[O_2]$ az oldott oxigén koncentrációja, a^* a lámpa fényteljesítményétől függő állandó, A pedig tapasztalati állandó. A hidrogén-peroxid (71) egyenlet alapján felírt telítési mennyiségének ($n_{t=\infty} = V_R/b''$), az oldott oxigén koncentrációjától való függése a

$$b'' = \frac{B^*}{[O_2]} + b^* \quad (73)$$

típusú egyenlettel közelíthető, ahol B^* és b^* tapasztalati állandók.

Mindezek alapján a képződő hidrogén-peroxid mólokban megadott mennyiségére az

$$n = \frac{a \cdot t}{\frac{a}{V_R} \left(\frac{B^*}{[O_2]} + b^* \right) \cdot t + 1} = \frac{a^* \frac{A[O_2]}{A[O_2] + 1} \cdot t}{\frac{a^*}{V_R} \frac{A[O_2]}{(A[O_2] + 1)} \left(\frac{B^*}{[O_2]} + b^* \right) \cdot t + 1} \quad (74)$$

az összes általam változtatott kísérleti körülmény hatását figyelembe vevő összefüggést állapítottam meg. A tapasztalati állandók értékét a (74) összefüggés összes kísérleti görbére való együttes illesztésével, nemlineáris paraméterbecslési eljárással[†] határoztam meg. Ez alapján az állandókra $A = (1.07 \pm 0.03) \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B^* = 0.78 \pm 0.13$ és $b^* = 1183 \pm 11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ értékeket eredményeztek számításaim. A mért és szimulált adatok közötti korrelációs együttható értéke 0,9936.

Az összefüggéssel számolt hidrogén-peroxid felhalmozódási görbéket folytonos vonallal jelöltem a mérési adatok mellett a 19-21. ábrán.

A (72) és (74) egyenletben szereplő a^* állandó csak a lámpa fényteljesítményétől (I) függ, azzal egyenesen arányos, így helyettesíthető egy

$$a^* = I \cdot \Phi' \quad (75)$$

alakú összefüggéssel, ahol Φ' az egy elnyelt foton hatására a megvilágítás elején képződő hidrogén-peroxid mennyiségét megadó kvantumhasznosítási tényező.

Mindezek alapján - amennyiben ismert a Φ' kvantumhasznosítási tényező – a módszer alkalmas lehet ismert oxigénkoncentrációjú vízben a megvilágító VUV fény intenzitásának meghatározására is a hidrogén-peroxid felhalmozódás követése és a képződés kezdeti sebességének kiszámítása alapján. A Φ' kvantumhasznosítási tényező értékét azonban nem ismerjük, a fentiek szerinti meghatározásához pedig ismernünk kellene a lámpa által kibocsátott fény teljesítményét. Mivel a fényteljesítmény függ az oldószer anyagi minőségétől (2.3. fejezet), az oxigén aktinometriás módszerrel meghatározott teljesítményt itt csak kellő kritikával vehetjük alapul. A fényteljesítmény és így a Φ' kvantumhasznosítási tényező meghatározását a kinetikai mérések modellezésétől reméltük. A modellezés a hidrogén-peroxid képződés kémiájának behatóbb felderítéséhez is hasznosnak ígérkezett.

[†] Az alkalmazott program, a *Microsoft Excel Solver* az Általános Redukált Gradiens (GRG2) nemlineáris optimalizálási eljárást használja.

5.2.3. Az oxigéntartalmú víz VUV fotolízisének kinetikai modellje

A hidrogén-peroxid képződésére – összhangban az irodalmi összefoglalásban (2.2.2. fejezet) leírtakkal – a IV. táblázatban megadott elemi kémiai lépéseket vettem tekintetbe az alábbi megfontolások alapján.

IV. táblázat. A víz VUV fotolízise során lejátszódó elemi lépések

Reakció	végző paraméterek	Irodalom
1 $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	$p_1 = 2,6 \pm 0,70 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	
2 $\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_2^{\text{kalitka}} \geq 2,0 \times 10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2^{\text{diff}} = 7,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	
3 $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$k_3 = 5,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10
4 $\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_4 = 5,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	53 *
5 $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_5 = 1,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10 **
6 $\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2\cdot + \text{H}^+$	$k_6 = 3,2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	53
7 $\text{O}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_7 = 2,02 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	53
8 $\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot (+\text{H}^+) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_8 = 9,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	53
9 $2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9 = 8,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	53
10 $\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10} = 1,0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10
11 $\text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{11} = 6,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10
12 $\text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k_{12} = 8,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10
13 $\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{13} = 6,6 \pm 0,9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	***
14 $\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$k_{14} = 2,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	10

* A publikált¹⁰ ajánlott érték, $7,8 \times 10^9$, helyett új ajánlott sebességi együtthatót fogadtak el.

** A publikált ajánlott érték, $2,1 \times 10^{10}$, helyett új ajánlott sebességi együtthatót fogadtak el.

*** A legutóbb publikált értékek a reakció sebességi együtthatójára $3,6 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ⁸³, $9,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ⁸⁴, $5,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ⁵¹.

A víz fotolízise során H-atom és OH-gyök képződik (1. lépés). Ez utóbbi rekombinációja azonban kísérleti tapasztalataim szerint nem termel számottevő mennyiségű hidrogén-peroxidot oxigénmentes oldatban. A hidrogén-peroxid képződéséhez tehát szükséges a H-atomokat (az 5. lépésben) befogó oldott oxigén jelenléte. Az így képződő hidroperoxilgyök azonban az oldat pH-ján (6/7 lépés) deprotonálódik. Az így előálló gyökkészlet más reakciópartnerek hiányában rekombinálódik (2-4 és 8-12 lépés) és részben hidrogén-peroxidot képez. Ugyanakkor (a kinetikai görbék telítési jellege miatt is) tekintetbe kellett venni a hidrogén-peroxid primer gyökökkel való bomlási reakcióit is (13, 14 lépés).

Az oldott oxigén és a hidrogén-peroxid fotokémiai átalakulásai a vízhez képest nagyon kicsiny (mintegy 5 nagyságrenddel kisebb) koncentrációik miatt elhanyagolhatók, ezen reakciókat a modellszámítások során nem is vettük figyelembe.

A reakciórendszer inhomogenitása miatt a kémiai események pontos leírására homogén rendszerekben alkalmazott szimulációs módszerek nem adaptálhatók fenntartások nélkül. A kémiai mechanizmus felderítésére, a homogén rendszerek leírására, illetve a kinetikai paraméterek becslésére kidolgozott ZITA programcsomag⁷⁸ inhomogén rendszerekre továbbfejlesztett⁸⁵ változatát alkalmaztuk*. A modell felépítésénél figyelembe kellett venni, hogy a kémiai események a teljes térfogathoz képest csak az oldat nagyon kis részletében zajlanak. Ez a jelenség abból adódik, hogy a VUV fényt a víz nagyon vékony rétege elnyeli (2.1.6.fejezet). Feltételezhető volt, hogy

- a lámpa felszínéhez közel (~0,1 mm-es rétegen belül) játszódik le a meghatározó fotokémiai reakció, a víz homolízise,
- a különböző képződő gyökök diffúzióval ennél nagyobb távolságra (~1 mm) eljuthatnak, és e két térrészben zajlanak le a kémiai átalakulások, illetve
- ezen a vékony rétegen kívül, tehát az oldat legnagyobb részében a részecskék pusztán csak keverednek.

Az oldat áramlási sebessége, a tartály, a csövek és a reaktor térfogata és geometriai paraméterei alapján kiszámoltuk, hogy az oldat teljes térfogatának mekkora hányada tartózkodik a megvilágított reaktorban. A modellezés során a reaktort koncentrikus elemi cellákra osztottuk fel a sugárzás és a diffúzió okozta inhomogenitás figyelembevételéhez. Az elemi cellák nagyságát úgy határoztuk meg, hogy egy-egy cellában a fény intenzitása ne csökkenjen 6%-nál nagyobb mértékben. Ekkor az egyes elemi cellákat a sugárzás intenzitása és a részecskekoncentráció szempontjából homogénnek tekintettük, amelyek mindegyikére elvégeztük a kinetikai modellezést a IV. táblázatban megadott elemi lépések figyelembevételével. A számolások során feltételeztük, hogy a víz az összes VUV fotont elnyeli.

A kinetikai modellezések során végzett érzékenység analízis azt mutatta, hogy a kinetikai görbék leírására az irodalomban közölt sebességi együtthatók többsége (3-12, 14 lépés) megfelelő, ha a fennmaradó reakciók (1,2 és 13 lépés) sebességi paramétereit becsüljük. A paraméterbecslés a hidrogén-peroxid és a H-atom (13) reakciójának sebességi együtthatóját pontosította. Első közelítésben meglepőnek tűnt a (2) rekombinációs lépésre

* A számolásokban nyújtott hatalmas segítségért e helyen is köszönet illeti dr. Peintler Gábort.

kapott, a diffúziókontrollált (k_2^{diff}) értéket nagyságrendekkel meghaladó sebességi együttható értéke. Meggondolva azonban, hogy a $H\cdot$ és $HO\cdot$ gyökök egymás mellett, mintegy „kalitkában” keletkeznek, a sebességi együttható szokatlanul nagy értéke értelmezhető. A keletkező gyökök vagy azonnal rekombinálnak vízzé, vagy diffúzióval elhagyják a kalitkát, és ezután a homogén rendszerekre elfogadott kinetikai törvényszerűségek szerint reagálnak. Figyelembe véve a VUV fényintenzitás (I) eloszlását a lámpától való (x) távolság függvényében ($I=I_0 \cdot 10^{-\epsilon c x}$, ahol ϵ a víz moláris abszorbanciája, c pedig a koncentrációja), továbbá azt, hogy a diffúzióval kikerülő primer gyökök is rekombináldhatnak, a rekombináció teljes sebességi együtthatóját a végső számítások során a

$$k_2 = (k_2^{kalitka} - k_2^{diff}) \times 10^{-\epsilon c x} + k_2^{diff} \quad (76)$$

formális kifejezéssel vettük figyelembe minden elemi cellában.

A fotokémiai (1. lépés) reakció sebességét egy nulladrendű sebességi egyenlettel adtuk meg. Feltételezve, hogy a víz (ϵ) moláris abszorbanciája, és kvantumhasznosítási tényezője a lámpa VUV sugárzásának tartományán állandó, a reakció sebességét minden elemi cella egységnyi térfogatára felírhatjuk a lámpától való távolság függvényében

$$r_1 = p_1 \cdot 10^{-\epsilon c x} \quad (77)$$

alakban, ahol p_1 a fényforrás felületegységre jutó teljesítményét tartalmazó (nulladrendű) sebességi együttható, c a víz koncentrációja, ϵ a víz moláris abszorbanciája 172 nm-en, x pedig az elemi cella távolsága a lámpától. A lámpa által felületegységenként kibocsátott fotonok száma, az összes elemi cellára összegezve a

$$\int_0^{\infty} p_1 \cdot 10^{-\epsilon c x} dx = \frac{p_1}{\ln 10 \cdot c \cdot \epsilon} \quad (78)$$

képlettel számítható, míg az oldat által összesen elnyelt fotonok száma, azaz a lámpa által kibocsátott fény intenzitása

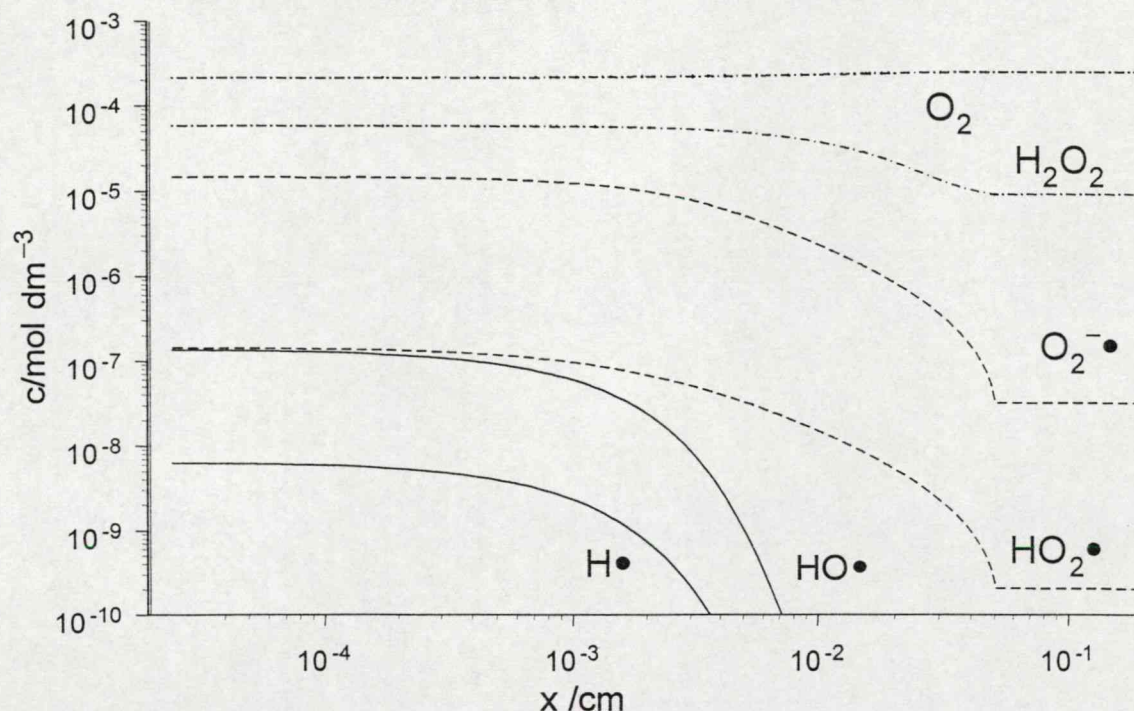
$$I = \frac{p_1}{\ln 10 \cdot c \cdot \epsilon} \cdot A_{\text{lámpa}} \quad (79)$$

ahol $A_{\text{lámpa}}$ a lámpa felszíne. Ez alapján a lámpa által kibocsátott fotonok száma 5 kV tápfeszültségnél $2,65 \cdot 10^{-6}$ einstein s^{-1} , ami nem mond ellent az oxigén aktinometriával

meghatározott értéknek ($2,0 \cdot 10^{-6}$ einstein s^{-1}). A két érték közötti különbség a földpotenciálon lévő dielektrikum gáz- és folyadékfázisbeli dielektromos tulajdonságainak különbözőségével magyarázható (2.3. fejezet)

A kinetikai görbeillesztések (a 21. ábrán szaggatott vonallal jelölt görbék) jóságára jellemző, hogy a regressziós együttható értéke minden esetben meghaladta a 0,996 értéket. Elfogadva a lámpa által kibocsátott fény paraméterbecsléssel megállapított intenzitását, kiszámíthatjuk a hidrogén-peroxid képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőt, $\Phi' = 0,028 \pm 0,002$. (Ez az oxigénkoncentrációtól független, maximális érték.)

A modellszámítások lehetőséget adtak arra is, hogy magadjuk a reakciórendszerben előforduló anyagféleségek koncentrációjának változását nemcsak időben, hanem a lámpától való távolság függvényében is (23. ábra).



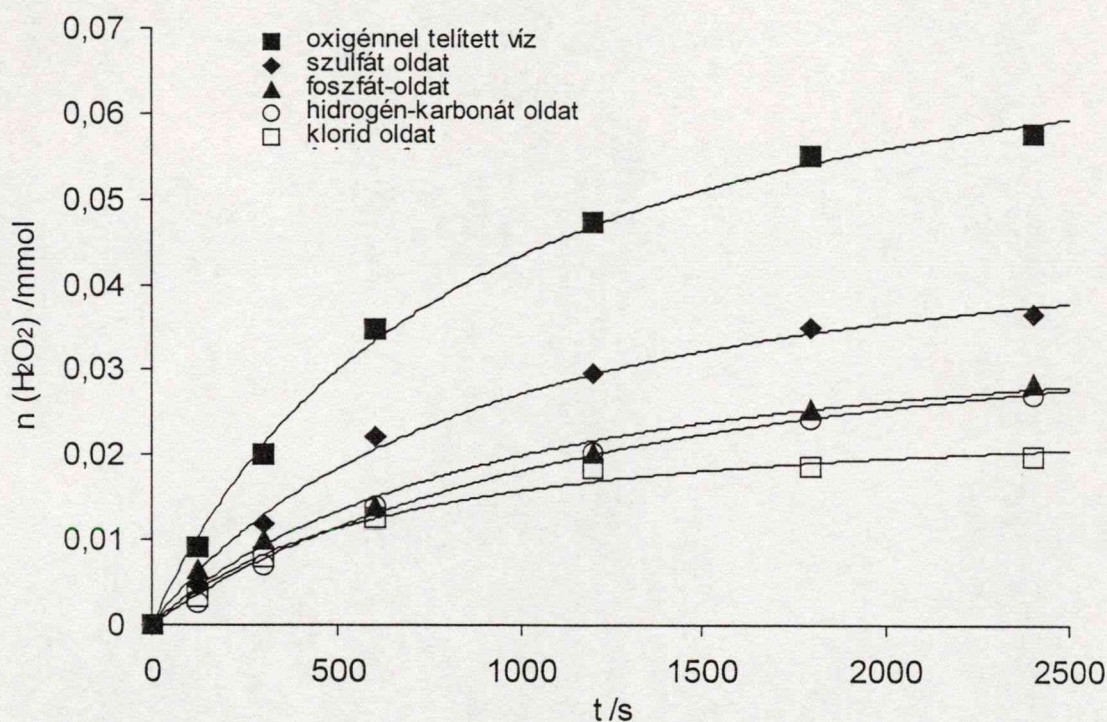
23. ábra. Az anyagféleségek koncentrációja a lámpától való távolság függvényében logaritmusos léptékben, levegővel egyensúlyban levő oldatban, a megvilágítás $t=30$ s.

Az ábra is jól mutatja, hogy a primer fotokémiai folyamatban képződő gyökök nagyon vékony rétegben, gyakorlatilag a keletkezésük helyén elreagálnak, míg a hidroperoxilgyökök és szuperoxid-gyökionok zömében kidiffundálnak a besugárzott térrészből és egy szélesebb (bár a teljes oldattérfogathoz képest csak egy kicsiny) térrészben reagálnak.

5.3. Szervetlen anionok hatása a hidrogén-peroxid képződésre

5.3.1. Kísérleti eredmények

A víz VUV fotolízise során képződő primer (hidrogén- és hidroxil-) gyökök nagy reakciókészségük folytán – kevés kivételtől eltekintve – szinte minden anyaggal reagálnak. A gyakorlati alkalmazhatóságot is szem előtt tartva megvizsgáltam néhány, a természetes vizekben gyakran előforduló anion hatását a víz VUV-fotolízise során a - korábban részletesen vizsgált - hidrogén-peroxid képződésre.

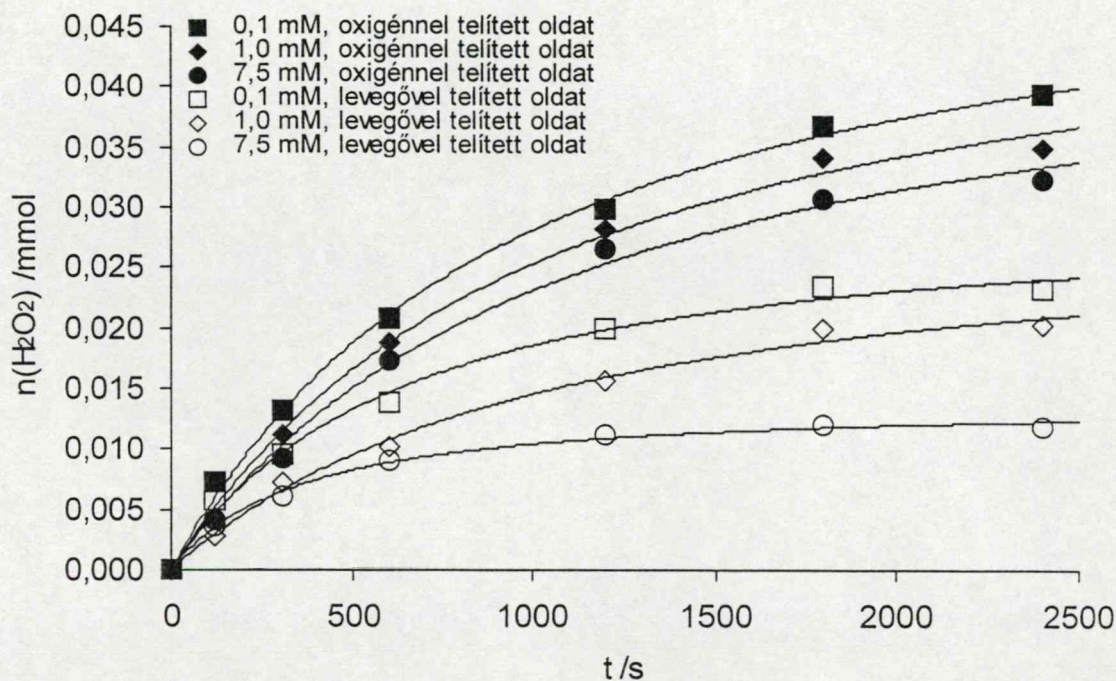


24. ábra. $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú anionok hatása a hidrogén-peroxid képződésre oxigénnel telített, pH=7 oldatokban. ($U=5\text{kV}$, $V_R=170 \text{ cm}^3$)

Eredményeim szerint (24. ábra) már $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ anion-koncentráció is számottevően csökkenti a képződő hidrogén-peroxid mennyiségét. A hidrogén-peroxid felhalmozódási görbék ok adagolásával is telítési jellegűek.

Megvizsgáltam azt is, hogy az oldott só koncentrációja hogyan befolyásolja a hidrogén-peroxid képződését. A 25. ábrán bemutatott eredmények tanúsága szerint kisebb

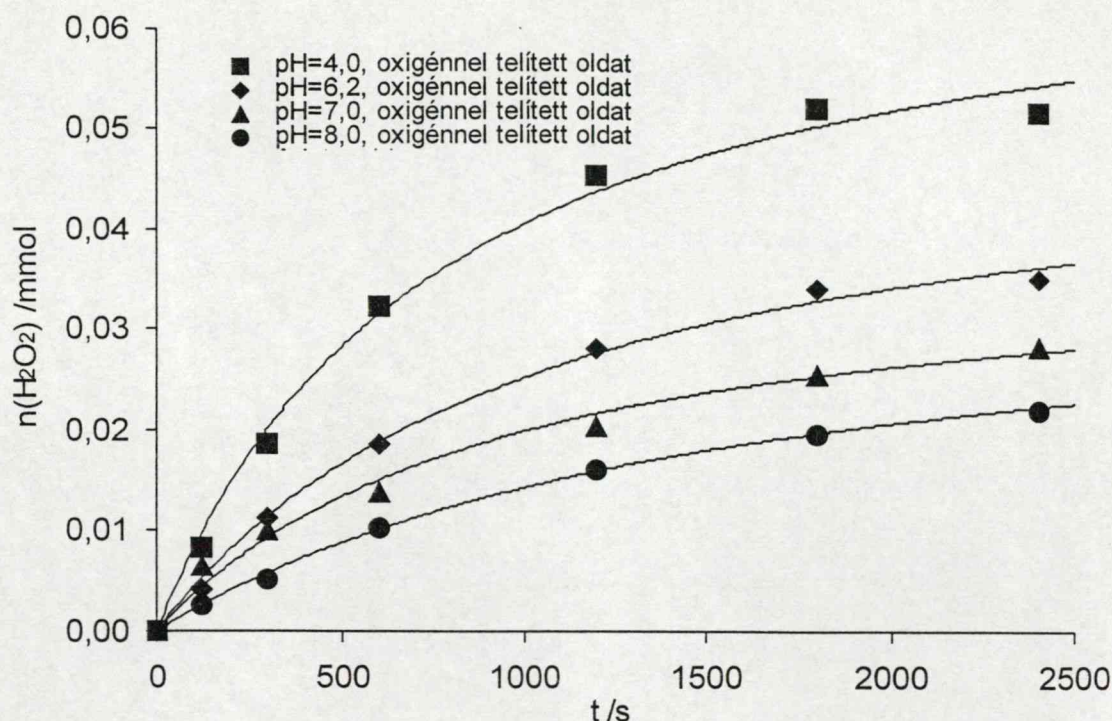
ionkoncentrációknál nagyobb a hidrogén-peroxid képződésének sebessége, valamint az egyensúlyi hidrogén-peroxid koncentráció is, ahogy az várható. Ugyanakkor az is látható, hogy az anionok koncentrációjának változása jóval kisebb mértékben befolyásolja a hidrogén-peroxid képződését, mint az oldott oxigéné.



25. ábra. A hidrogén-peroxid képződés különböző foszfátkoncentrációjú, oxigénnel vagy levegővel telített oldatokban, pH=6,2, $V_R=170 \text{ cm}^3$

Rendszeresen ellenőriztem, hogy a fotolízis során változik-e az **oldatok pH**-ja, de sem a tiszta víz fotolízise során, sem a sóoldatokban nem tapasztaltam változást a VUV sugárzás hatására.

Az oldat pH-jának hatását a hidrogén-peroxid felhalmozódására $4 < \text{pH} < 8$ tartományban, oxigénnel, illetve levegővel telített foszfát-pufferben (az összes foszfátkoncentráció $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ volt) is megvizsgáltam. Mind oxigénnel, mind levegővel telített oldatokban azt tapasztaltam, hogy a pH növekedésével csökken a hidrogén-peroxid képződésének a sebessége és a telítési hidrogén-peroxid koncentráció. Mivel a görbesorozatok oxigénkoncentrációtól való függése nagyon hasonló a különböző koncentrációjú sóoldatoknál bemutatott eredményekhez, a könnyebb áttekinthetőség érdekében csak az oxigénnel telített oldatokban kapott felhalmozódási görbéket mutatom be a 26. ábrán.



26. ábra. Hidrogén-peroxid felhalmozódási görbék oxigénnel telített $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ összes foszfát-koncentrációjú, különböző pH-jú foszfátoldatokban, ($V_R=170 \text{ cm}^3$)

5.3.2. A szervetlen gyökök reakciói

A szervetlen ionok hidrogén-peroxid-képződést inhibáló hatására kézenfekvő magyarázat lenne, hogy az ionok befogják a fotokémiai reakcióban képződő primer gyököket, ezáltal csökkentik a hidrogén-peroxid képződés sebességét. A primer gyökök anionokkal való reakcióinak sebességi együtthatói az irodalomból^{10, 86} ismertek. Ezek közül gyűjtöttem össze néhányat az V. táblázatban.

V. táblázat. Az általam vizsgált anionok hidrogén-, és hidroxilgyökkel való reakcióinak sebességi együtthatói¹⁰, illetve a reakciók során keletkező legfontosabb gyökanionok hidroperoxilgyökökkel és hidrogén-peroxiddal való reakcióinak sebességi együtthatói⁸⁶.

Anion	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$		Gyökanion	$k / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	
	HO·	H·		HO ₂ ·/O ₂ · ⁻	H ₂ O ₂
Cl ⁻	$4,3 \times 10^9$	$1,0 \times 10^5$	Cl ₂ · ⁻	$1,0 \times 10^9$	$1,4 \times 10^5$
HCO ₃ ⁻	$8,5 \times 10^6$	$4,4 \times 10^4$	CO ₃ · ⁻	$6,5 \times 10^8$	$4,3 \times 10^5$
H ₂ PO ₄ ⁻	$2,0 \times 10^4$	5×10^5	HPO ₄ · ⁻	—	$2,7 \times 10^7$
HPO ₄ ²⁻	$1,5 \times 10^5$	5×10^4			
SO ₄ ²⁻	<<	<<	SO ₄ · ⁻	—	$1,2 \times 10^7$

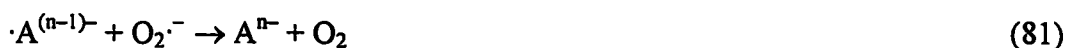
Ezek ismeretében azt várnánk, hogy az egyes ionok hatása közötti különbség jóval nagyobb lesz, hiszen például a kloridion és a hidrogén-foszfátion hidroxilgyökekkel való reakcióinak sebességi együtthatója több, mint négy nagyságrenddel különbözik, a hidrogén-peroxid képződésre gyakorolt hatásukban viszont az eltérés csekély. A hidrogénatommal való reakciójuk sem szolgálhat magyarázattal, hiszen összehasonlítva az anionok, illetve az oldott oxigén hidrogénatomokkal való reakciójának sebességét a koncentrációviszonyok és a sebességi együtthatók figyelembevételével, azt mondhatjuk, hogy a H-atomokért folyó versenyben az anionok reakciója elhanyagolható az oldott oxigénéhez képest.

Az előző (5.2.3) fejezetben bemutatott eredmények szerint a képződő hidrogén-peroxid forrása az oldott oxigén és a hidrogénatomok reakciója során képződő hidroperoxilgyökök és szuperoxid-gyökionok, a hidroxilgyökök ezen gyökök bontásával inhibíálják a hidrogén-peroxid képződését.

A szervetlen anionok befoghatják a képződő hidroxilgyököket,

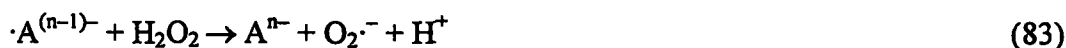


a reakció során szervetlen gyökionok képződnek. (A gyökionok képződéséhez vezető reakciók egyes esetekben többlépéses, összetett reakciók is lehetnek. Az V. táblázatban azok a gyökanionok szerepelnek, amelyeknek a fotolízis során jelentős szerepe lehet.). A fenti (80) reakció önmagában a hidrogén-peroxid képződését segítené elő, hiszen csökken a hidroperoxilgyököket és a szuperoxid-gyökionokat bontó hidroxilgyökök száma. A képződő gyökanionok is reagálhatnak azonban a hidroperoxilgyökökkel, pl. a kloridionból, vagy a karbonátionból képződő gyökök esetében, a



rekombinációs típusú reakcióik során visszaalakulnak ionokká és oxigénné, csökkentve ezáltal a hidrogén-peroxid képződés sebességét.

Nem szabad figyelmen kívül hagynunk azt sem, hogy a gyökanionok reagálnak a keletkező hidrogén-peroxiddal is,



visszaszolgáltatta az aniont, és a szuperoxid-gyökiont. Mivel a szuperoxid-gyökionoknak csak nagyon kis hányada alakul végül hidrogén-peroxiddá, az így visszaalakuló szuperoxid-gyökionok túlnyomó része végül nem hidrogén-peroxid formájában stabilizálódik, vagyis ezek a reakciók magyarázhatják a szervetlen anionok inhibíciós hatását.

Mindezek alapján könnyen belátható az a kísérleti tapasztalat is, hogy bár a szervetlen ionok koncentrációja befolyásolja a hidrogén-peroxid felhalmozódását (25. ábra), az oldott oxigén koncentrációja mégis sokkal nagyobb hatással van mind a reakciók kezdeti sebességére, mind a kialakuló egyensúlyi hidrogén-peroxid koncentrációra.

A hidrogén-peroxid képződés sebességének jelentős pH függése (26. ábra) összhangban van azzal a - számos szerző által közölt⁵³ - megfigyeléssel, hogy a $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ gyökök rekombinációs reakcióinak sebessége a pH növekedésével csökken.

Az anionok hatásának behatóbb megismerése és a belőlük képződő gyökök sebességi együtthatóinak megállapítása csak a korábban bemutatott, a rendszer inhomogenitását figyelembe vevő számítógépes modellezéstől remélhető. Ezek a számítások folyamatban vannak.

5.4. Oxidációs-redukciós tulajdonságok vizsgálata

A víz VUV fotolízise során azonos mennyiségben keletkeznek erősen redukáló hidrogénatomok és erősen oxidáló hidroxilgyökök, ezért a munka következő részében azt vizsgáltam, hogy a két részecske együttesen hogyan hat a besugárzott oldatok oxidációs-redukciós tulajdonságaira. Vizsgálataimhoz modellvegyületnek a jól ismert redoxi tulajdonságokkal rendelkező hexaciano-ferrát(II)/hexaciano-ferrát(III) rendszert választottam.

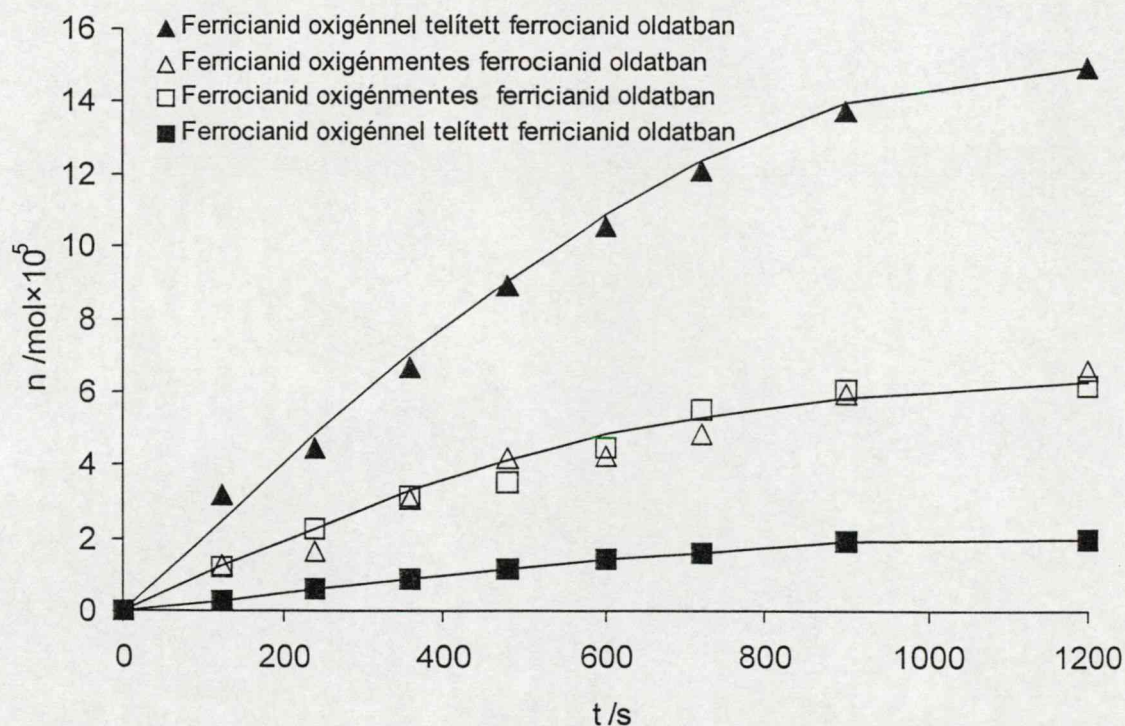
5.4.1. Kísérleti eredmények

A kísérletek első sorozatában $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ hexaciano-ferrát(II), majd hexaciano-ferrát(III) oxigénmentes oldatát sugároztam be. Tapasztalataim szerint a hexaciano-ferrát(II) oldatok fotolízise során hexaciano-ferrát(III) képződik, koncentrációja a reakcióidővel egyenes arányban növekszik a besugárzás kezdetén (27. ábra). Hosszabb

megvilágítás (>700 s) után a hexaciano-ferrát(III) koncentrációja telítési értéket ér el, a lámpára csekély mennyiségű barna csapadék válik ki, és berlini kék komplex képződése is megfigyelhető az oldatban, ugyanakkor HCN képződését nem észleltem.

A fotolízist elvégeztem hexaciano-ferrát(III) oxigénmentes oldatával is. Megállapítottam, hogy a fentiekhez hasonló kísérleti körülmények között a hexaciano-ferrát(III) redukálódik, azaz a VUV fénnel besugárzott vizes oldat a vizsgált redoxi rendszer egyik komponensét oxidálni, míg a másikat redukálni képes. A 27. ábrán bemutatott kísérleti eredményeim tanúsága szerint az oxidáció és a redukció hasonló kinetikai lefutású, ha a szubsztrátumok kezdeti koncentrációja megegyezik.

A méréseket elvégeztem oxigénnel telített oldatokban is. Kísérleteim azt mutatták, hogy az oldott oxigénnek lényeges hatása van mind az oxidáció, mind a redukció sebességére, jelentősen meggyorsítja a hexaciano-ferrát(II) oxidációját, és lassítja a hexaciano-ferrát(III) redukcióját (27. ábra).



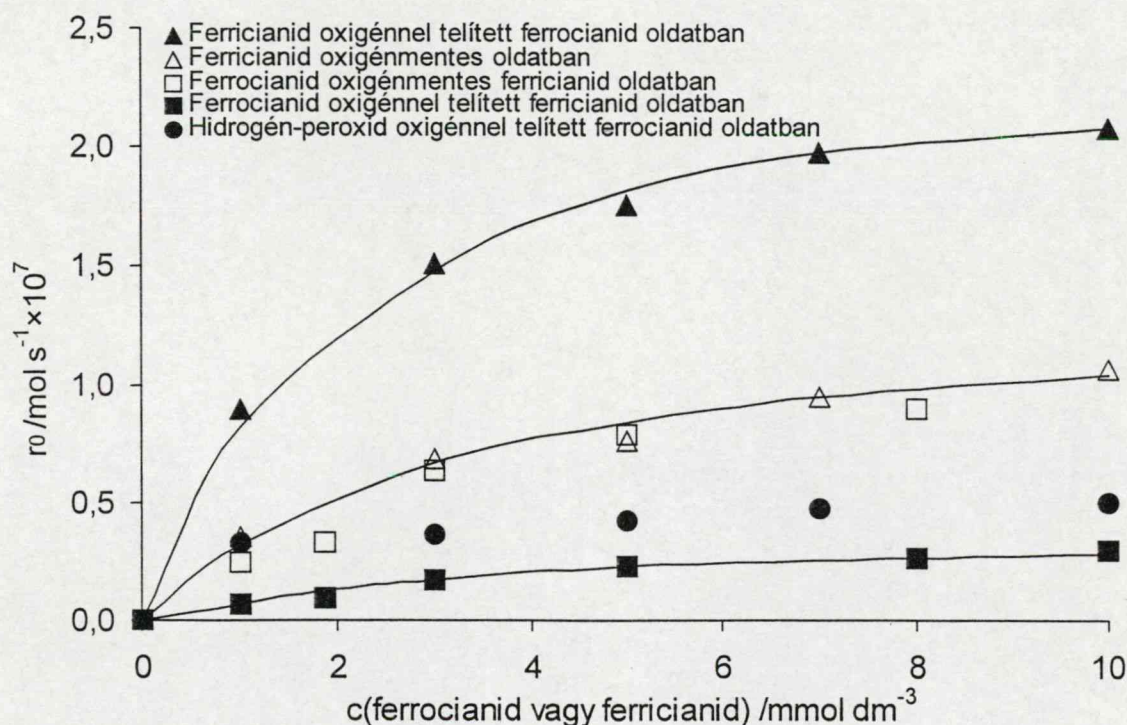
27. ábra. A hexaciano-ferrát(II) és a hexaciano-ferrát(III) jellegzetes felhalmozódási görbéi $V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$

Annak érdekében, hogy pontosabb képet kapjak a folyamatokról, különböző koncentrációjú ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) hexaciano-ferrát(II) és hexaciano-

ferrát(III) oldatok sorozatát sugároztam be. A termékfelhalmozódási görbék az előzőekhez hasonló (telítési) jellegűek voltak. Az eredmények könnyebb áttekinthetősége érdekében a keletkező termékek képződésének (számolt) kezdeti sebességét mutatom be (28. ábra). A kezdeti sebességeket a felhalmozódási görbék kezdeti lineáris szakaszára illesztett egyenesek meredeksége alapján határoztam meg.

Különböző koncentrációjú oldatokban a hexaciano-ferrát(II) oxidációjának és a hexaciano-ferrát(III) redukciójának kezdeti sebessége **oxigénmentes oldatokban** alig tér el egymástól, a koncentráció növekedésével növekszik és egy határértékhez tart (28. ábra).

Oldott oxigén a hexaciano-ferrát(II) oxidációjának sebességét jelentősen megnövelte. Az oldatokban hidrogén-peroxid képződése is jól mérhető volt, a keletkező hidrogén-peroxid képződési sebessége azonban csak kismértékben változik a hexaciano-ferrát(II) koncentrációjának növekedésével.



28. ábra. A hexaciano-ferrát komplexek oxidációs és redukciós termékeinek kezdeti képződési sebessége a komplex koncentrációjának függvényében, illetve a hidrogén-peroxid képződésének kezdeti sebessége oxigénnel telített hexaciano-ferrát(II) oldatokban a hexaciano-ferrát(II) koncentrációjának függvényében, $V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$

Méréseim szerint a hexaciano-ferrát(II) oxidációja kezdeti sebességének oldott oxigén hatására bekövetkező növekedése mintegy kétszer akkora, mint a hidrogén-peroxid kezdeti képződési sebessége (28. ábra).

Oxigénnel telített hexaciano-ferrát(III) oldatok besugárzása során csak csekély mennyiségű hexaciano-ferrát(II) képződését mértem.

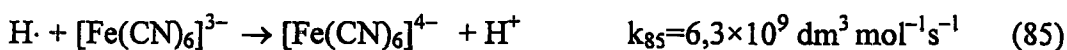
5.4.2. A hexaciano-ferrát(II) és hexaciano-ferrát(III) fotolízise során lejátszódó oxidációs és redukciós reakciók

A homogén oldatokban végbemenő redoxi átalakulásokra jól bevált kémiai szemlélettel nehezen értelmezhetők ezek az eredmények, hiszen az adott VUV lámpával hasonló körülmények között besugárzott oldatnak nagyon eltérő aktuális redoxipotenciállal kellene rendelkeznie, hogy az egyik esetben a szubsztrát oxidációja, másik esetben pedig a redukciója menjen végbe. A megoldást itt is a vizsgált rendszer sajátos tulajdonságaiban kell keresnünk.

Az irodalomból^{87,88} jól ismert, hogy a hidroxilgyökök oxidálják a hexaciano-ferrát(II)-ot hexaciano-ferrát(III)-tá,



a hidrogénatomok pedig redukálják a hexaciano-ferrát(III)-at hexaciano-ferrát(II)-vé.

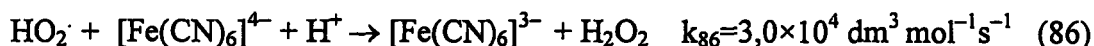


Oxigénmentes oldatokban a két átalakulás mért sebessége gyakorlatilag megegyezik azonos szubsztrátkoncentrációknál, azonban még a legnagyobb átalakulási sebesség is csak töredéke (maximum 5%-a a 0. fejezetben tárgyaltak szerint) a $\text{H}\cdot$ és $\text{HO}\cdot$ képződési sebességének. Valószínű tehát, hogy a primer gyökök döntő hányada a „kalitkában” rekombinálódik, és csak kicsiny kiszabaduló töredékük reagál az oldott anyaggal. Ezek szerint a komplexek átalakulásának sebességét az elsődleges gyökök diffúziójának sebessége szabályozza. Ezzel magyarázható, hogy egy bizonyos szubsztrátkoncentráció fölött már nincs jelentős sebességnövekedés.

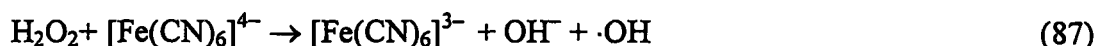
Ezt a megállapítást alátámasztja az a tapasztalat is, hogy oldott oxigén jelenlétében nagymértékben lecsökken a hexaciano-ferrát(III) redukciójának sebessége, hiszen a $\text{HO}\cdot$

gyökökkel nem rekombinálódó H-atomok nagy hányada az oldott oxigénnel, és nem a hexaciano-ferrát(III)-mal reagál.

A hexaciano-ferrát(II) oxidációjának oldott oxigén hatására bekövetkező sebességnövekedése azzal magyarázható, hogy az oldott oxigén itt is befogja a H-atomokat, ezáltal megnövekszik az oxidáló (84) reakció sebességét növelő hidroxilgyökök koncentrációja. Az oldott oxigén és a hidrogénatomok reakciója során keletkező hidroperoxilgyökök szintén oxidálhatják a hexaciano-ferrát(II)-t,



hidrogén-peroxid képződése közben. Bár a keletkező hidrogén-peroxid is oxidálhatja a hexaciano-ferrát(II)-t,

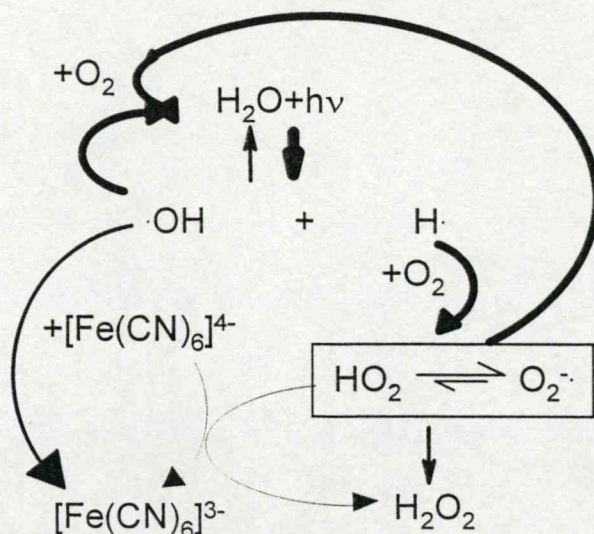


ez a reakció az általam alkalmazott semleges közegben igen lassú, gyakorlatilag elhanyagolható. Ellenőrző kísérleteim szerint csak több napos reakcióban képződik annyi hexaciano-ferrát(III) hidrogén-peroxid hatására, amennyi a többlet a VUV besugárzás hatására.

A 28. ábrán bemutatott reakciósebességeket összehasonlítva megállapítható, hogy az oldott oxigén hatására képződő hexaciano-ferrát(III) többlet körülbelül kétszeres a hidrogén-peroxidhoz képest. Ez alapján azonban azt nem tudjuk eldönteni, hogy a hidrogén-peroxid a hidroperoxilgyökök és szuperoxid-gyökionok rekombinációja, vagy a hexaciano-ferrát(II) oxidációja (86) során keletkezik, ugyanis mindkét reakció ilyen arányt eredményez. A kérdés megválaszolásához korábbi eredményeim (a 5.2.3. fejezetben meghatározott közelítő gyökkoncentrációk) és a (86) sebességi együttható alapján becslések végezhetők. Ezek alapján a (86) reakció még a legnagyobb szubsztrát koncentrációknál is csak a hidrogén-peroxid maximum 10%-át szolgáltatja.

Mindezek alapján valószínűsíthető, hogy a folyamat a 29. ábrán bemutatott reakciósvázlat szerint zajlik.

Összességében megállapítható, hogy a VUV fénnel besugárzott oldatok oxidáló és redukáló tulajdonságokkal is rendelkeznek. A reakciórendszerek oxidálóképessége oldott oxigén hozzáadásával szabályozható.



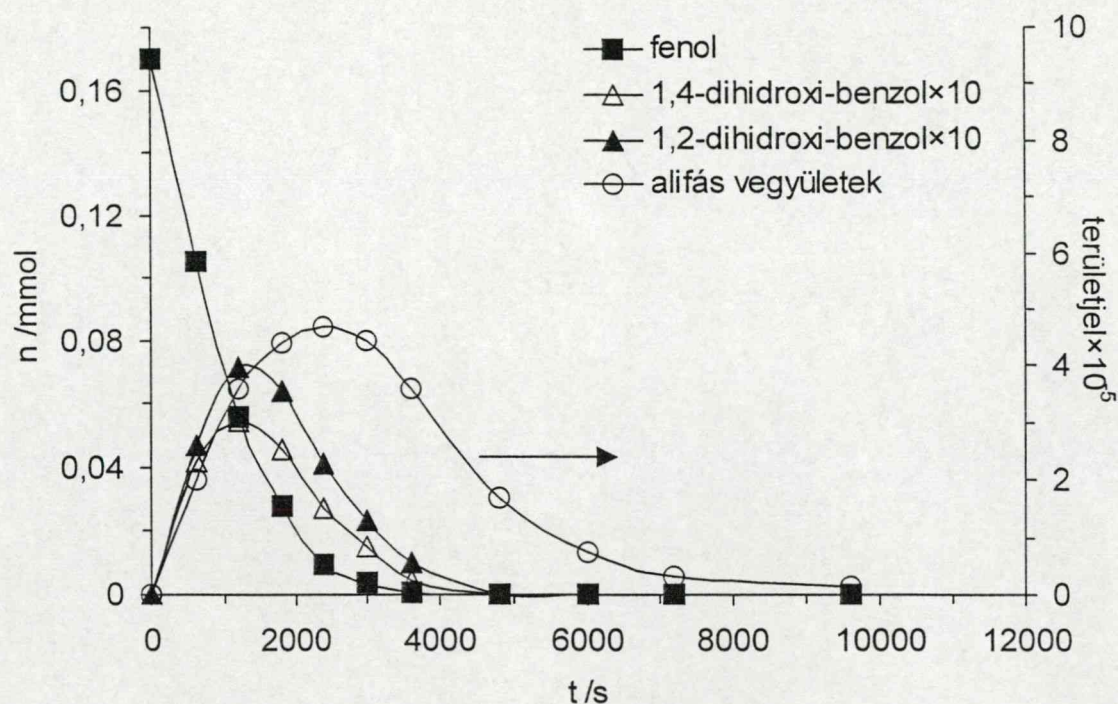
29. ábra. Az oxigénnel telített hexaciano-ferrát(II)-oldatok VUV fotolízise során lejátszódó főbb reakciók

5.5. A fenol és aromás bomlástermékeinek fotolízise

Aromás szerves szennyezők VUV fotolízisének vizsgálatakor modellvegyületként a fenolt választottam. Környezetvédelmi vonatkozások mellett azért is, mert a kutatócsoport által vizsgált más nagyhatékonyságú eljárások alkalmazása során összegyűlt tapasztalatok alapján megfelelő tesztvegyületnek ígérkezett a VUV fotolízis hatékonyságának, illetve a lejátszódó reakciók mechanizmusának vizsgálatára és a módszerek összehasonlítására. A minél teljesebb kép kialakítása érdekében célom volt a fenol mért vagy feltételezett bomlástermékei (dihidroxibenzolok, telítetlen karbonsavak) fotolízisének vizsgálata is.

5.5.1. Kísérleti eredmények

A fenol VUV fotolízise során tanulmányoztam az átalakulást oldott oxigént tartalmazó és oxigénmentes oldatokban, illetve vizsgáltam a kiindulási anyag koncentrációjának hatását átalakulásának sebességére.



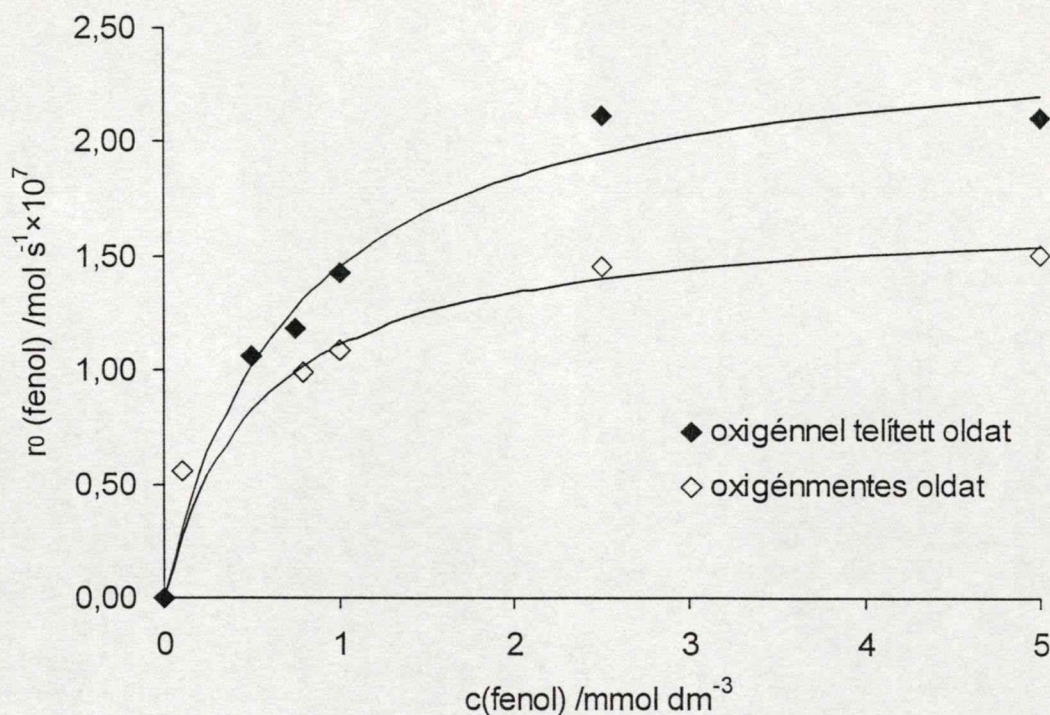
30. ábra. A fenol VUV fotolízise során keletkező termékek mennyiségének időbeli változása oxigénnel telített oldatban, $V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$

A besugárzott oldatokban a fenol mellett két aromás átmeneti termék, az 1,4-dihidroxi-benzol és az 1,2-dihidroxi-benzol volt analizálható, valamint megjelentek kromatográfiásan nem azonosítható, de retenciós idejük alapján valószínűleg oxigéntartalmú alifás vegyületek. A fenol és a bomlástermékek oldatbeli mennyiségének időbeli eloszlását mutatja a 30. ábra. (Az alifás termékek területjel-koncentráció összefüggése nem ismert, a szemléltethetőség kedvéért önkényesen választott területjel-koncentráció megfeleltetést alkalmaztam.)

A kisebb oxigéntartalmú, levegővel telített oldatokban a termék-eloszlási görbék a bemutatotthoz nagyon hasonlóak, a különbség az átmeneti termékek képződésének és eltűnésének sebességében van.

Argon átbuborékolatásával oxigénmentesített oldatokban szintén képződnek az aromás átmeneti termékek, illetve alifás komponensek is megjelennek, azonban jóval kisebb mennyiségben, mint az oxigéntartalmú oldatokban. Ez valószínűleg azt jelzi, hogy oxigén hiányában az oxidáció más köztitermékek képződésével jár.

Az oldat oldott oxigén tartalma jelentős hatással van a fenol bomlásának sebességére (31. ábra). Argon átbuborékolatásával oxigénmentesített oldatban kisebb a fenol bomlásának sebessége, mint oxigéntartalmú oldatokban.



31. ábra. A fenol bomlásának kezdeti sebessége a fenol koncentráció függvényében oxigénnel telített és oxigénmentes oldatban

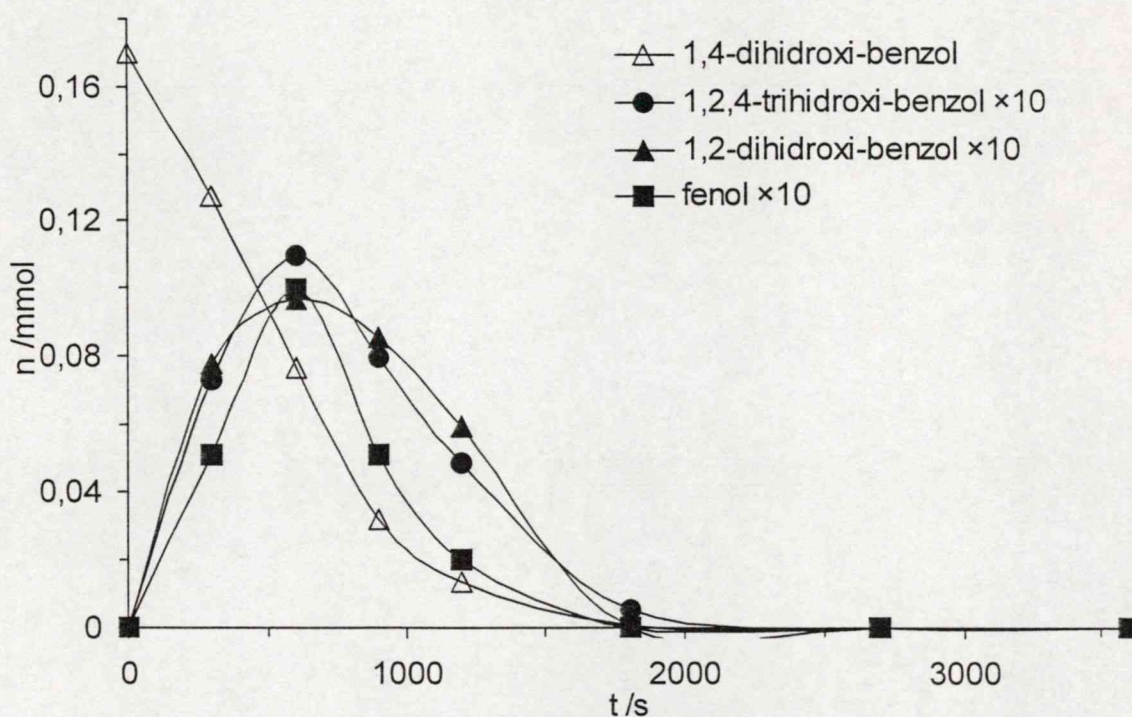
A korábbiakban bemutatott eredményeim alapján nem meglepő, hogy a fenol bomlásának kezdeti sebessége növekszik kezdeti koncentrációjának növelésével, nagyobb fenol koncentrációknál ez a sebesség már egy határértékhez tart (31. ábra). A fenol átalakulásának maximális sebessége azonban jóval kisebb a gyökgenerálás modellezéssel megállapított sebességénél, és ezt a sebességet az oxigénkoncentráció is befolyásolja.

5.5.2. A fenol bomlástermékeinek fotolízise, a fenol átalakulásának egy lehetséges mechanizmusa

A fenolbomlás reakciómechanizmusának pontosabb felderítése érdekében a felhalmozódó aromás termékek fotolízise során lejátszódó reakciókat is vizsgáltam. E kísérletek eredményeként a fenol bomlásánál bemutatottakhoz nagyon hasonló bomlási görbéket kapunk. A nyílt láncú bomlástermékek maradéktalan elválasztására és azonosítására azok nagyon kis mennyisége és kicsiny UV-elnyelésük miatt nem volt

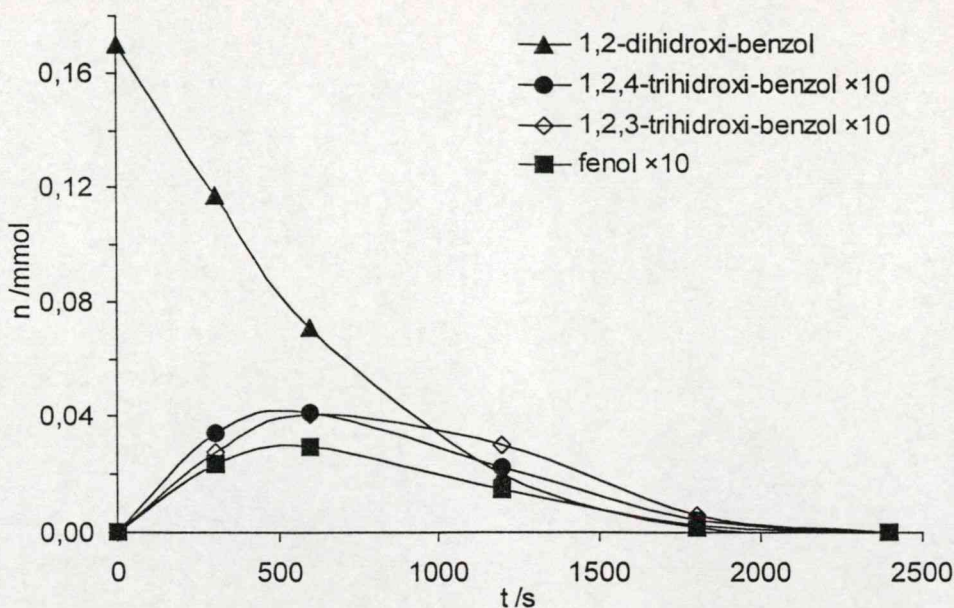
lehetőségem, így az eredmények értékelésénél csak a gyűrűnyílás nélkül lejátszódó reakciólépések tisztázását tűztem ki célul.

A **hidrokinon** (1,4-dihidroxi-benzol) fotolízise (32. ábra) során – a fenol fotolíziséhez hasonlóan – itt is azonnal megjelennek a nyílt láncú termékek. Ahogyan az várható, a hidroxilgyökökkel való reakciókban 1,2,4-trihidroxi-benzol keletkezik. Ugyanakkor (bár kicsiny mennyiségben) kimutatható fenol és 1,2-dihidroxi-benzol is, amelyek megjelenése csak nagyon összetett reakció utak feltételezésével lenne magyarázható.



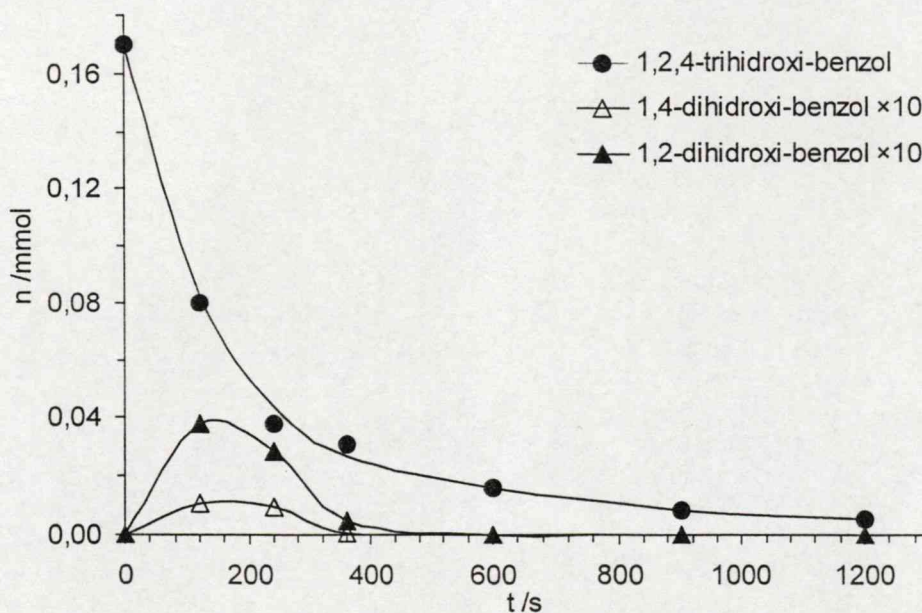
32. ábra. Az 1,4-dihidroxi-benzol fotolízise során keletkezett aromás termékek időbeli változása levegővel telített oldatban, $V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$

A **katechol** (1,2-dihidroxi-benzol) VUV fotolízise (33. ábra) során is keletkeznek hidroxilált termékek. Ebben az esetben jelentős (az 1,2,4-trihidroxi-benzolével közel megegyező) mennyiségű 1,2,3-trihidroxi-benzol is keletkezett. A hidrokinon bomlásához hasonlóan, itt is megjelenik a fenol. Ugyanakkor a hidrokinonnál tapasztaltakhoz képest jóval kisebb mennyiségben képződnek a nyílt láncú termékek.



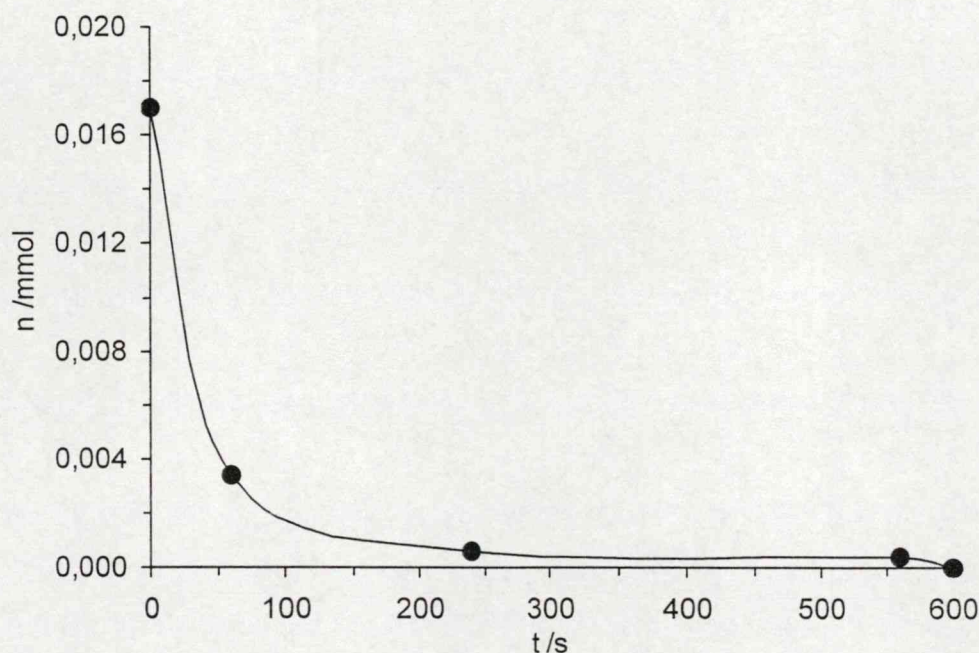
33. ábra. Az 1,2-dihidroxi-benzol fotolízise során keletkezett aromás termékek mennyiségének időbeli változása levegővel telített oldatban, $V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$

A továbbiakban megvizsgáltam az **1,2,4-trihidroxi-benzol** fotolízise (34. ábra.) során keletkező termékeket is. Az előző kísérletek tapasztalatainak megfelelően itt is képződtek alacsonyabb oxidációs állapotú termékek (dihidroxi-benzolok) az oxidáció termékei mellett, bár jóval kisebb mennyiségben.



34. ábra. Az 1,2,4-trihidroxi-benzol fotolízise során keletkező aromás termékek mennyiségének időbeli változása levegővel telített oldatban, $V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$

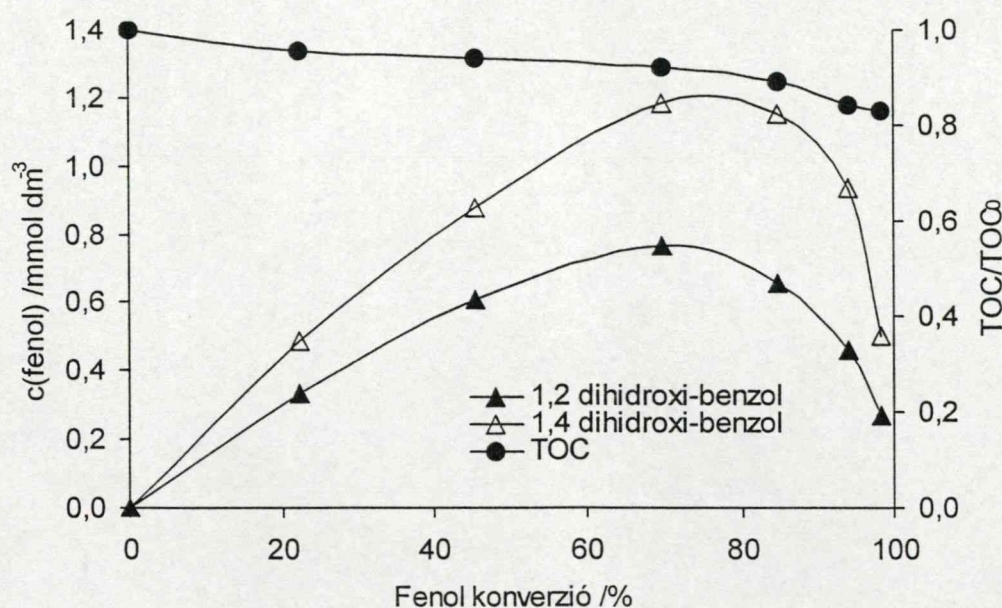
A dihidroxi-benzolok fotolízise során mindkét esetben **mukonsav** is képződött termékként nagyon csekély mennyiségben. Irodalmi előzmények alapján feltételezhető, hogy az aromás gyűrű felnyílása mukonsavon keresztül történik. Feltételezhető az is, hogy nemcsak mukonsav, hanem ennek hidroxilált származékai is lehetnek a gyűrűnyílási reakciók termékei. Ennek megerősítésére 10^{-4} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú mukonsav oldatot sugároztam be.



35. ábra. A mukonsav bomlása levegővel telített oldatban, $V_R=170$ cm 3 , $U=5$ kV

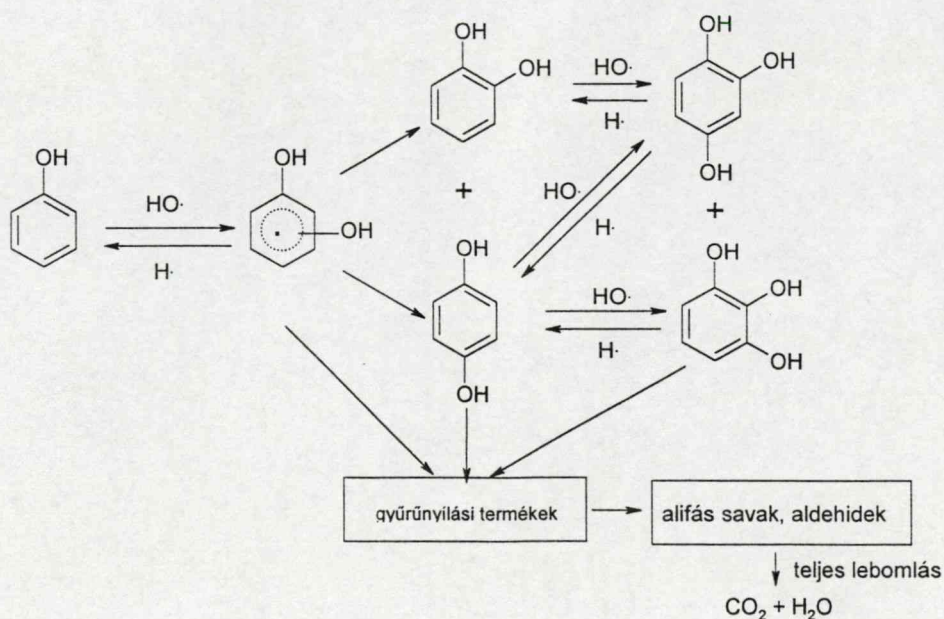
Bomlásának sebessége nagyobb, mint azonos koncentrációjú oldatokban az aromás vegyületeké, ami magyarázatot adhat arra, hogy a fenol, illetve a hidroxilált aromás termékek fotolízise során miért nem halmozódik fel nagyobb mennyiségben. A mukonsav fotolízise során **maleinsav**, **almasav**, illetve **borkősav** jelenik meg az **oxálsav** és a **hangyasav** mellett, azonban ezek nem halmozódnak fel számottevően a reakció során.

Az a tapasztalatom, hogy a fenol VUV fotolízise során az oldat teljes szerves széntartalma (TOC) csak az aromás köztitermékek elfogyása után csökken jelentős mértékben (36. ábra), azt mutatja, hogy oxidációja elsősorban ezeken keresztül megy. Oxidációjuk azonban a fenolénál gyorsabb, ahogy a 32-34. ábrák mutatják, de igazolja ezt felhalmozódásuk kicsi mértéke, illetve az alifás termékek azonnali megjelenése is.



36. ábra. A közttermékek és a teljes szerves széntartalom változása a fenolkonverziók függvényében, oxigénmentes oldatokban, 10^{-3} mol dm^{-3} kiindulási fenolkoncentrációknál

Az itt bemutatott eredmények még nem elegendőek ahhoz, hogy az oxidáció pontos mechanizmusát megadhassuk. A reakciótermékek minősége és mennyisége azonban nagyon hasonló a többi hidroxilgyök generálásán alapuló módszer, így pl. a heterogén fotokatalitikus eljárások során képződő termékekhez. Az irodalomban erre vonatkozó eredmények és kísérleteink alapján feltételezhető a 37. ábrán bemutatott reakciómechanizmus.^{89,90,91,92, 93}



37. ábra. A fenol VUV fotolízisének egy lehetséges vázlata

5.6. A maleinsav fotolízise

A víz VUV fotolízise során képződő hidroxilgyök és hidrogénatom jellegzetes reakciói a szerves vegyületekről való H-elvonás és a telítetlen kötésekre való addíció (2.2.2. fejezet), amelyek más nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknál is tipikus folyamatindító reakciók. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során az aromás vegyületek átalakulása gyakran gyűrűfelhasadással indul, ami telítetlen karbonsavakat, oxo- és hidroxovegyületeket eredményez. Az addíciós reakciók VUV rendszerekben mutatott jellegzetességeit mindeddig – tudomásom szerint – nem vizsgálták. Ezen vizsgálatokhoz a maleinsavat választottam modellvegyületként. *

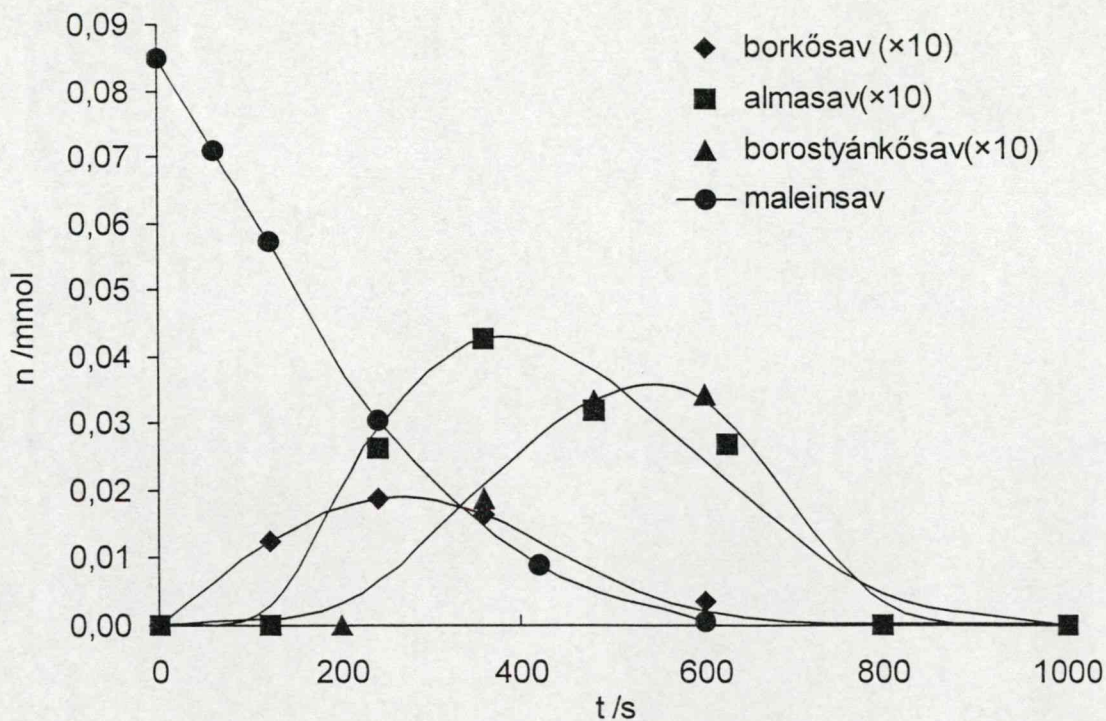
5.6.1. Kísérleti eredmények

Oxigénmentes oldatban a maleinsav VUV besugárzás hatására bekövetkező átalakulásában - előzetes elképzeléseinknek megfelelően - almasav, borkősav és borostyánkősav képződött. Ezek a savak köztiterméként viselkedtek, azaz képződésükkel egyidőben fogytak is, a maleinsav elfogyása után koncentrációjuk rohamosan csökkent a besugárzás hatására (38. ábra).

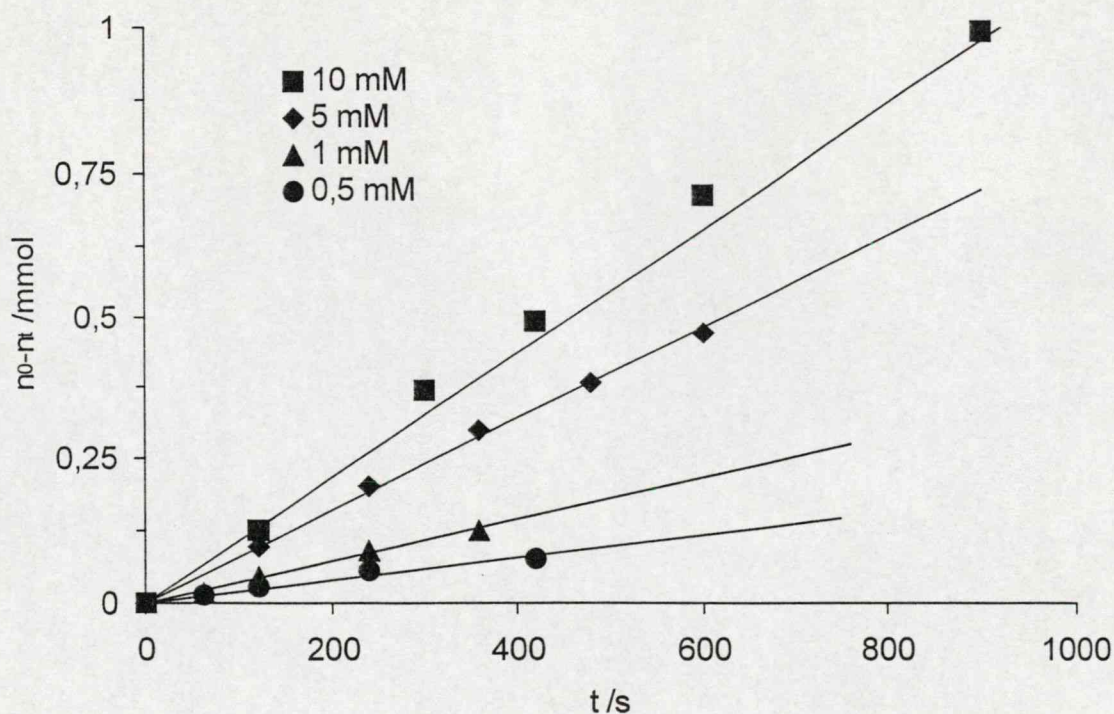
A maleinsav átalakulása során keletkeztek kisebb szénatomszámú szerves savak is, amelyek közül az oxálsavat és a hangyasavat, illetve kis mennyiségben fumársavat tudtam azonosítani. Megjegyzendő, hogy az elbomlott maleinsavnak csak egy töredékét (legfeljebb 20 %-át) tette ki a felsorolt és kromatográfiásan mérhető termékek együttes mennyisége.

A különböző koncentrációjú, oxigénmentes maleinsav oldatok fotolízise azt mutatta (39. ábra), hogy az elbomlott maleinsav mennyisége lineárisan növekszik a reakcióidő előrehaladtával. A bomlás sebessége a maleinsav kezdeti koncentrációjától is függ.

* A kísérlettervezés logikájának a mukonsav részletes vizsgálata jobban megfelelt volna, azonban a mukonsav az eddig vizsgált vegyületeknél sokkal rosszabb oldhatósága miatt, az eredmények megbízhatósága érdekében a szintén lehetséges fenol-bomlástermék maleinsav vizsgálata mellett döntöttem.

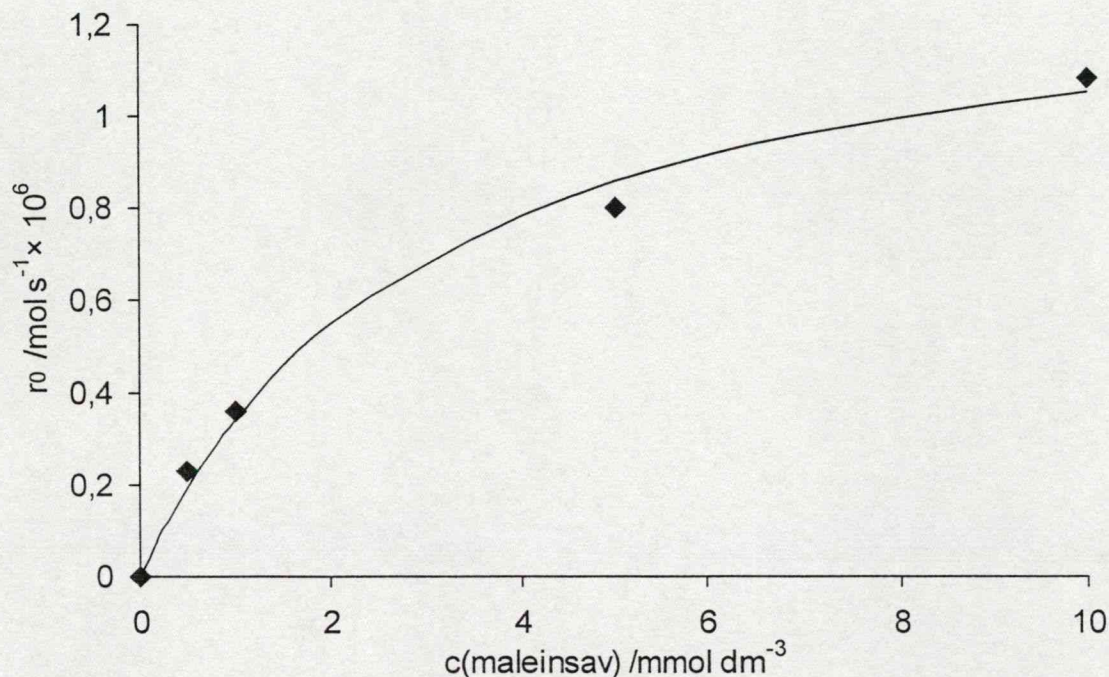


38. ábra. A maleinsav fogyása és a gyökaddíciós reakciók során keletkezett savak koncentrációinak változása az idő függvényében oxigénmentes oldatokban



39. ábra. A maleinsav fogyása az idővel különböző koncentrációjú oldatokban ($V_R=170 \text{ cm}^3$, $U=5 \text{ kV}$)

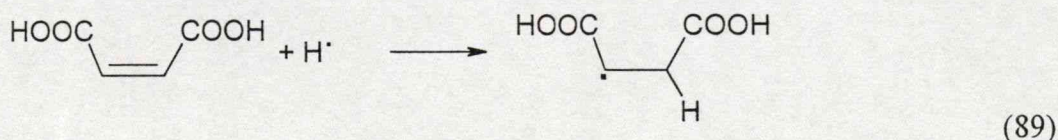
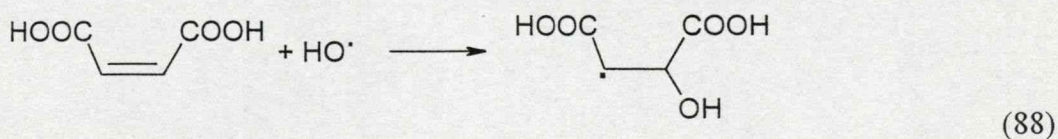
Összehasonlítva a maleinsav fogyásának kezdeti sebességét a különböző koncentrációjú oldataiban, azt tapasztaltam, hogy ez a koncentráció függvényében – hasonlóan az eddig bemutatottakhoz – egy telítési értékhez tart (40. ábra). Ez a telítési (maximális átalakulási) sebesség azonban jelentősen nagyobb, mint az eddig vizsgált vegyületek átalakulásának maximális kezdeti sebessége, noha a lámpa teljesítménye, és így a gyökgenerálás sebessége azonos volt.



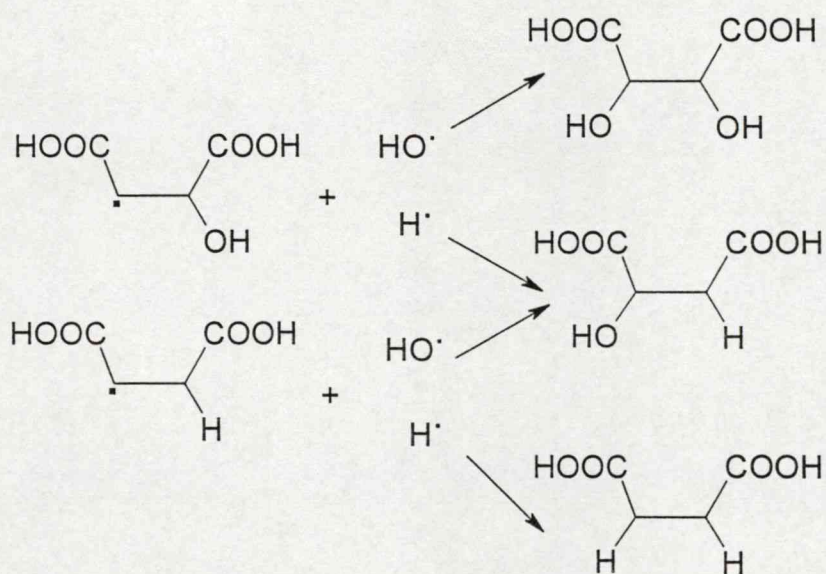
40. ábra. A maleinsav bomlásának sebessége a koncentráció függvényében

5.6.2. A maleinsav fotolízise során lejátszódó reakciók

A maleinsav fotolízise során bizonyosra vehető, hogy az első lépésben a víz fotolízisében képződő primer gyökök addicionálódnak, így a



reakciók játszódnak le. Homogén oldatokban a reakciók sebességi együtthatói $k_{88}=6,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ és $k_{89}=1,9 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ¹⁰. A víz VUV foton hatására bekövetkező szétesésében képződő primer gyökök vagy rekombinálódnak képződésük helyszínén (a „kalitkában”), illetve reakcióba lépnek a kalitka nagyon kicsiny környezetében lévő oldott anyaggal, vagy diffúzióval elhagyják a kalitkát és reagálnak a homogén rendszerekre alkalmazható általános kinetikai törvényszerűségek szerint (41. ábra). A primer és a hatásukra képződő szekunder gyökök rekombinációiban képződnek a 38. ábrán bemutatott köztitermékek.



41. ábra. A maleinsavból képződő addíciós termékek

Ez alapján (elvben) azt várnánk, hogy a termékek közt almasavat találunk túlnyomó többségben, azonban az almasav mennyiségét megközelíti a borkósav mennyisége, míg a borostyánkősav mennyisége a várható aránynál kisebb. Ennek magyarázata az lehet, hogy a H-addícióval keletkező termékekről a folyamatos gyökbetáplálás során keletkező OH-gyökök H-atomot vonhatnak el, míg a fordított reakció (H-atom általi OH-elvonás) jóval kisebb eséllyel játszódik le. Az absztrakciós reakciók jelenlétét támasztja alá (a maleinsav transz-izomerje) a fumársav megjelenése is az oldatban.

Ugyanakkor azt is meg kell jegyeznünk, hogy bár jól követhető az addíciós reakciók lejátszódása az oldatban, a megjelenő addíciós termékek az elbomlott maleinsavnak maximum 20%-át teszik ki. Ez azt mutatja, hogy más reakciók is számottevően hozzájárulnak a maleinsav fogyáshoz.

5.7. Az átalakulások reakciókinetikai értelmezése, a „kalitka”-effektus

Munkám során több különböző típusú (szerves, szervetlen), illetve a VUV fotolízis során képződő gyökökkel különböző módon reagáló (redoxi átalakulás, H-absztrakció, addíció) vegyület átalakulását megvizsgáltam. Az eddigiekben azonban csak érintőlegesen volt szó az átalakulások kezdeti sebessége és a gyökgenerálás sebessége (fényintenzitás) közötti kapcsolatról. Ahhoz, hogy a rendszer jellegzetességeiről kialakított képünk pontosabb legyen, érdemes összevetni a különböző reakciórendszerekben kapott eredményeket.

5.7.1. Kísérleti eredmények

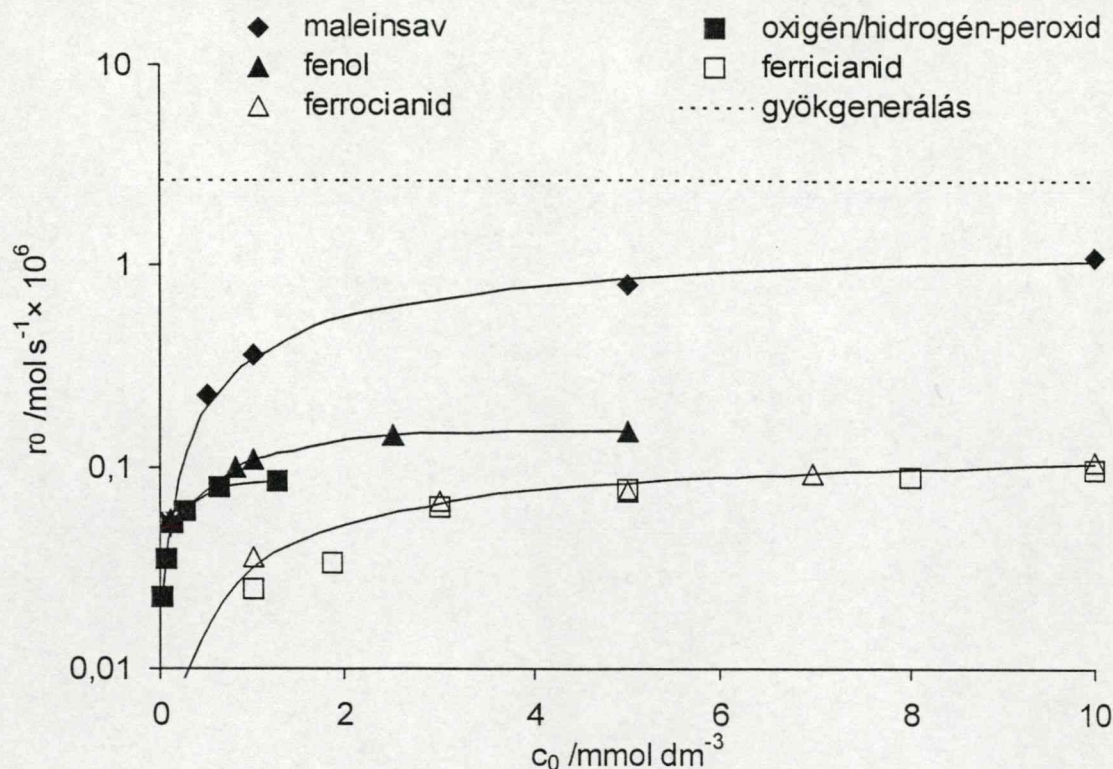
Bemutatott kísérleteim tanúsága szerint a vízben oldott oxigén jelentősen befolyásolja az átalakulások mechanizmusát és sebességét, ezért az átalakulások oxigénmentes oldatokban mért sebességét hasonlítom össze (a hidrogén-peroxid képződés természetesen kivétel, hiszen ott az oldott oxigén az átalakuló anyag).

Minden vizsgált anyag átalakulásának kezdeti sebessége (ahogy a 42. ábra is mutatja) a kiindulási koncentrációjával növekszik és nagyobb koncentrációknál egy határértékhez tart. Az átalakulás határsebessége azonban mindegyik esetben jóval kisebb a gyökgenerálás megállapított sebességénél - az oxigén, hexaciano-ferrátok és a fenol esetében alig 3-5 %-a annak. Ehhez képest kiugróan nagy a maleinsav átalakulásának határsebessége, eléri a gyökgenerálás sebességének 40%-át. Ezen eredmények meglepőek a VUV sugárzással generált gyökök és a vizsgált anyagok közötti reakciókra az irodalomban ajánlott (a VI. táblázatban összegyűjtött) sebességi együtthatók alapján.

VI. táblázat. Az anyagok primer gyökökkel való reakcióinak sebességi együtthatói¹⁰

Vizsgált anyag	k_H /mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹	k_{OH} /mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹
O ₂	$1,2 \times 10^{10}$ [53]	–
[Fe(CN) ₆ ⁴⁻]	$3,9 \times 10^7$ [88] *	$1,0 \times 10^{10}$
[Fe(CN) ₆ ³⁻]	$6,3 \times 10^{10}$	–
fenol	$1,7 \times 10^9$	$6,6 \times 10^9$
maleinsav	$1,9 \times 10^9$	$6,0 \times 10^9$

* pH=1,0-3,3

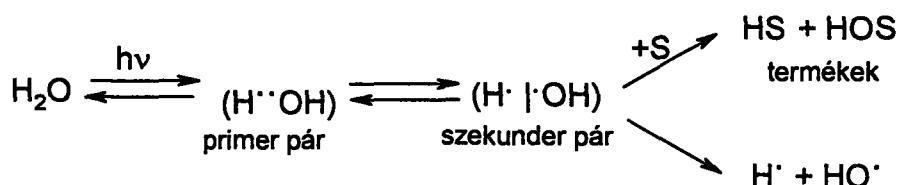


42. ábra. A vizsgált vegyületek kezdeti átalakulási sebessége VUV fotolízis során (a hidrogén-peroxid képződés kivételével) oxigénmentes oldatokban a koncentrációjuk függvényében

5.7.2. „Kalitkában” lejátszódó reakciók

A jelenség, amely szerint oldatokban a fotodisszociációs folyamatok kvantumhasznosítási tényezője (vagyis az egy foton hatására keletkező és reakcióba is lépő „szabad” gyökök száma) jelentősen lecsökken a gázfázisban megállapított értékekhez képest, régóta ismert^{94,95}. Oldatban a keletkező gyökök szétválását akadályozzák az oldószer molekulái, mintegy „kalitkába” zárják őket, lejátszódik visszaalakulásuk, az ún. ikerrekombinációjuk. Ugyanakkor az ikerrekombináció elől diffúzióval eltávolodott szabad gyökök véletlenül is találkozhatnak és rekombináldhatnak (véletlen rekombináció), illetve reagálhatnak az oldatban jelen lévő anyagokkal. Az elméletet Noyes^{96,97} fejlesztette tovább. E szerint a folyamat első lépésében (43. ábra) egy primer gyökpár keletkezik az oldószerkalitkában, amelyek azonnal visszaalakulhatnak a kiindulási molekulává. A második lépésben a primer pár valamelyest eltávolodhat egymástól (szekunder pár),

amelyből már könnyen szétdiffundálhatnak a gyökök, illetve reagálhatnak az oldatban lévő gyökfogó vegyületekkel. Az első két lépés során játszódhat le az ikerrekombináció (az elkülönült, szabad gyökök közötti (diffúziókontrollált) rekombinációs reakció sebességi együtthatójánál lényegesen nagyobb sebességi együtthatóval).



43. ábra. Noyes elmélete alapján a „kalitkában” lejátszódó folyamatok sémája a víz VUV fotolízise során

Az első lépés után „kiszabadult” gyökök, illetve a beeső fotonok számának hányadosa adja meg a *primer kvantumhasznosítási tényezőt*, amely a vízre 172 nm-en 0,42²⁰. (Megjegyzendő, hogy a hidrogén-peroxid képződésére vonatkozó számításaink során (5.2.3. fejezet) ezt a primer kvantumhasznosítási tényezőt nem vettük figyelembe, az általunk megadott beeső fotonok száma a potenciálisan reakcióba lépő gyököket generáló fotonok számát jelenti.)

A 43. ábrán megadott modell figyelembevételével (a primer és szekunder gyökpár koncentrációját állandónak – kvázistacionáriusnak – véve) felírhatjuk a gyökök diffúzióval való szétterjedésének

$$r_d = \frac{k_0 \cdot k_d}{k_c + k_d + k_s[S]} \quad (90)$$

illetve a szubsztrátum (S) átalakulásának

$$r_s = \frac{k_0 \cdot k_s[S]}{k_c + k_d + k_s[S]} \quad (91)$$

sebességét, ahol k_0 a gyökgenerálás sebessége (nulladrendű sebességi együtthatója), k_c az ikerrekombináció (elsőrendű!) sebességi együtthatója a kalitkában, k_d a gyökök diffúzióval való szétterjedésének sebességi együtthatója, k_s pedig a szubsztrátum gyökkel való reakciójának sebességi együtthatója.

Az iménti egyenletből az következne, hogy a szubsztrátum koncentrációjának növekedésével az átalakulás sebessége egy állandó értékhez közelít és a gyökfogó anyagot

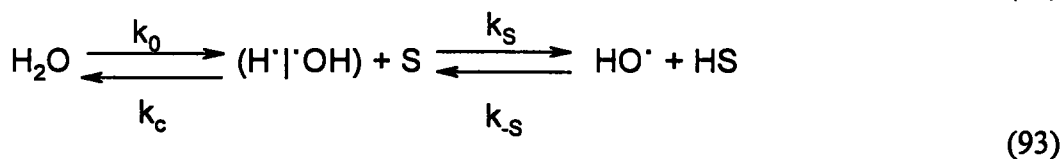
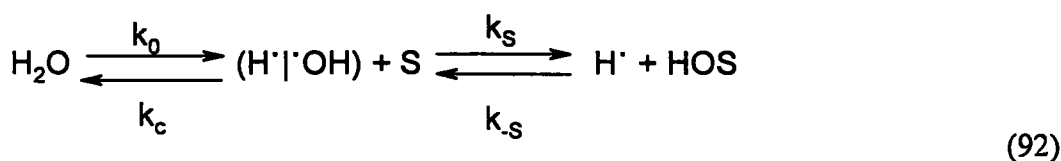
kellően nagy feleslegben alkalmazva annak átalakulási sebessége megközelíti a gyökgenerálás sebességét (k_s értékétől függetlenül).

A „kalitka-effektus”, vagyis az, hogy az egymás mellett képződő gyökök egymással gyorsabban rekombinálnak, mint ahogy reakcióba lépnek az oldatban lévő anyagokkal, magyarázhatja a kísérletek során tapasztalt kvantumhasznosítási tényező egynél jóval kisebb értékét. Kísérleti eredményeink szerint azonban számottevő és szignifikáns eltérések vannak a különböző vizsgált anyagok átalakulásainak határsebességei (így kvantumhasznosítási értékei) között, amelyek értelmezéséhez további megfontolásokra van szükség.

5.7.3. Visszaforduló reakciók

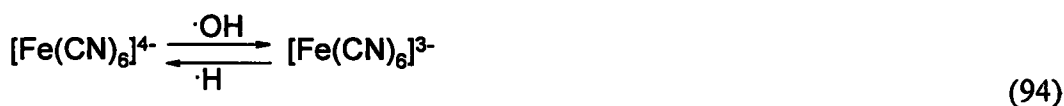
A kísérleti eredmények konzisztens magyarázatához figyelembe kell vennünk azt is, hogy a keletkező gyökök nagyon különböző tulajdonságokkal rendelkeznek, egymással ellentétes irányú (pl. redoxi) reakciókban vehetnek részt. Az ikerrekombinációval való versengésből kikerülő, a szubsztrátummal reagáló gyök „komplementer” párja nem tűnik el, sorsa kétféle lehet:

- rekombinálódhat „önmagával” ($H\cdot + H\cdot$ és $\cdot OH + \cdot OH$), azonban ennek reakciónak a sebessége a kicsiny gyökkoncentrációk miatt nagyon kicsi, illetve
- a visszaalakulás irányába tolhatják el a folyamatot a



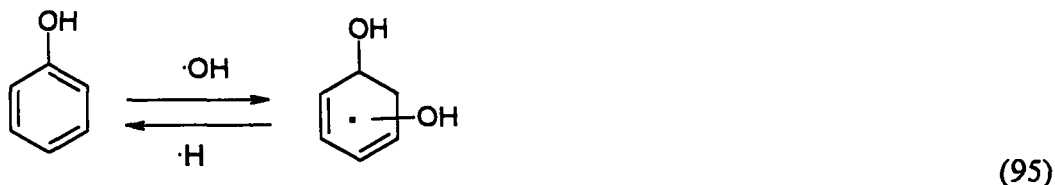
reakciósémák valamelyike szerint.

A fenti reakcióséma érvényességét igazolják a különböző vizsgált rendszerekben tapasztalt eredmények. A hexaciano-ferrát komplexek fotolízise során (5.4. fejezet) beigazolódott a



átalakulások visszafordíthatósága.

A fenol esetében a



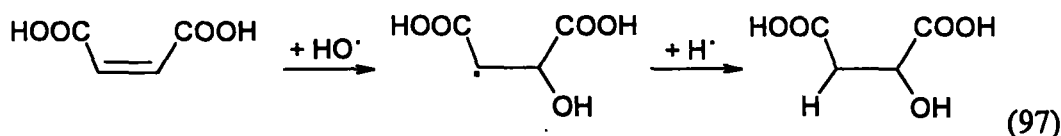
gyökreakciók visszafordíthatóságát bizonyítja az a kísérleti tapasztalat (5.5.2.), hogy nemcsak a fenol fotolízise során mutatható ki dihidroxi-benzolok megjelenése, hanem a dihidroxi-benzolok fotolízise során is keletkezik fenol.

A hidrogén-peroxid képződését leíró mechanizmus (IV. táblázat) alapján felírható az oxigén primer gyökökkel való reakciójának az előbbiekhöz hasonló, nagyon egyszerű sémája is.



A hidrogén-peroxid képződésére vonatkozó modellszámítások (5.2.3. fejezet) további eredményeket is szolgáltatnak, amelyek alátámasztják az eddigi feltételezéseket. A gyökkoncentrációk ismeretében kiszámítható, hogy a keletkező gyökök mekkora hányada rekombinálódik a kalitkában, és mekkora a reakciók során. Ez alapján azt mondhatjuk, hogy még a besugárzás kezdeti szakaszában is a gyököknek kisebb része, maximum 28%-a rekombinálódik a kalitkában, a legnagyobb részük (kb. 68%-uk) a visszafelé lejátszódó reakciókban tűnik el, és csak kb. 3%-uk jelenik meg hidrogén-peroxidként.

A maleinsav fotolízise során kapott az eddigieknél jelentősen nagyobb bomlásebességek megerősítik ezeket a feltételezéseket. Mivel a maleinsav mindkét gyököt képes befogni például a



egymást követő reakciók során, érthető az itt megállapítható kvantumhasznosítási tényező előzőeknél jóval nagyobb értéke.

Természetesen az átalakulást visszafordító reakciók ekkor is lejátszódhatnak, így a kvantumhasznosítás ekkor sem lesz teljes, azonban ebben az esetben az átalakulás sebessége nagyságrendben megközelíti a gyökgenerálás sebességét.

6. Összefoglalás

Értekezésem témája a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások között még kevésbé elterjedt, de mind a gyakorlati felhasználás, mind a tudományos kutatás szempontjából érdeklődésre számot tartó vákuum-ultraibolya fotolízis sajátosságainak vizsgálata.

Munkám során

- Xe-excimer sugárforrást terveztünk, építettünk és meghatároztam a lámpa optimális működési paramétereit.
- Pontosítottam a VUV fényteljesítmény gázfázisú meghatározására szolgáló ózonképződésen alapuló oxigén aktinometriás eljárást, a folyamat kémiai és reakciókinetikai modelljét.
- Tapasztalati összefüggést állapítottam meg az oxigéntartalmú tiszta víz fotolízise során keletkező hidrogén-peroxid képződési sebessége és a kísérleti körülmények, úgymint az oldattérfogat, a besugárzó fény intenzitása, az oldat oldott oxigénkoncentrációja között. Valószínűsítettem a lejátszódó gyökreakciók kémiai mechanizmusát. A kidolgozott modellszámítási módszer segítségével „feltérképeztem” a rendkívül inhomogén reakciórendszerben lejátszódó reakciók, illetve a keletkező anyagfélések térbeli megoszlását. A reakciókinetikai modellezéssel is igazoltam a hidrogén-peroxid alkalmasságát folyadékfázisú aktinométerként.
- Értelmeztem a vizekben gyakran előforduló szerves anionok inhibíciós mechanizmusát a hidrogén-peroxid képződésére való hatásuk vizsgálatával.
- Igazoltam és értelmeztem a VUV fénnel besugárzott vizes oldat egyidejű oxidáló és redukáló tulajdonságát a hexaciano-ferrát(II) és (III) komplexek egymásba való átalakulásának vizsgálatával.
- Megvizsgáltam a víz VUV fotolízise során keletkező hidroxilgyök és hidrogén atom szerves anyagok átalakulásában szerepet játszó jellegzetes (absztrakció, addíció) reakcióit. Ezen vizsgálatokhoz aromás testvegyületnek a fenolt, di- és trihidroxibenzolokat, alifásként a telítetlen kettős kötással rendelkező maleinsavat használtam.
- Eredményeimet elemezve megállapítottam, hogy a homogén rendszerekben várhatóól lényegesen eltérő sebességgel játszódnak le az egyes anyagok átalakulásai. Ennek értelmezésére konzisztens magyarázatot adtam a rendszer sajátosságainak (egymás mellett, „kalitkában” képződő aktív részecskék, azok erősen inhomogén térbeli

mellett, „kalitkában” képződő aktív részecskék, azok erősen inhomogén térbeli eloszlása, egymással ellentétes irányú reakcióban részt vevő anyagfélések jelenléte) figyelembevételével.

Összegzőképpen megállapítható, hogy a VUV fotolízis hatékony módszer vizek szennyezőinek lebontására. A rendszer sajátosságainak szem előtt tartásával alkalmas az átalakulások kinetikájának, illetve kémiai mechanizmusának tudományos igényű vizsgálatára is. Munkám hozzájárul a módszer sajátosságainak felderítéséhez és szakszerű alkalmazásának megalapozásához.

Irodalomjegyzék

- ¹ Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Jr. Hampson, R.F., Kerr, J.A, Rossi, M.J., Troe, J.; *J. Phys.Chem. Ref. Data*, 26(3) 547. (1997)
- ² Prengle, H.W. Jr.; *Environ. Sci. Technol.*, 17. 743. (1983)
- ³ Beniot-Guyod, J.L., Crosby, D.G., Bowers, J.B.; *Water Res.*, 20. 67. (1986)
- ⁴ Peyton, G.R., Glaze, W.H.; *Environ. Sci. Eng.*, 22(7). 761. (1988)
- ⁵ Doré, M; „*Chimie des oxidants et traitement des eaux*”, Lavoisier Paris, (1989)
- ⁶ Hoigné, J., Bader, H., Haag, W.R., Staehelin, J.; *Water Res.*, 17. 993. (1985)
- ⁷ Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H.; *Ozone Sci. Eng.*, 9. 335. (1987)
- ⁸ Fenton, H.J.H.; *J. Chem. Soc.*, 65. 899. (1894)
- ⁹ Dixon, W.T., Norman, R.O.; *J. Chem. Soc.*, 3119. (1963)
- ¹⁰ Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2). 513. (1988)
- ¹¹ Fujishima, A., Honda, K.; *Nature*, 37. 238. (1972)
- ¹² Micic, O.I., Zhang, Y., Cromac, K.R., Trifunac, A.D., Thurnauer, M.C.; *J. Phys. Chem.*, 97. 7277. (1993)
- ¹³ Augugliaro, V., Davi, E., Palmisano, M., Schiavello, M., Sclafani, A.; *Appl. Catal.*, 65. 101. (1990)
- ¹⁴ Abdullah, M., Low, G. K., Matthews, R.W.; *Environ. Sci. Technol.*, 25(3). 4. (1991)
- ¹⁵ Farhataziz-Rodgers, M.A.J.; „*Radiation Chemistry – Principles and Applications*”, VHC, New York, (1987)
- ¹⁶ Draganic, I.G., Draganic, Z.D.; „*The Radiation Chemistry of Water*” Academic Press, New York, (1971)
- ¹⁷ Watanabe, K., Zelikoff, M.; *J. Opt. Soc. Am.*, 43. 753. (1953)
- ¹⁸ Weeks, J.L., Meaburn, A.C., Gordon, S.; *Radiat. Res.*, 19. 559. (1963)
- ¹⁹ Getoff, N. Z., Schenck, G.O.; *Photochem. Photobiol.*, 8. 167. (1968)
- ²⁰ Heit, G., Neuner, A., Saugy, P-Y., Braun, A.M.; *J. Phys.Chem.* 102. 5551. (1998)
- ²¹ Gonzalez, M.C., Braun, A.M.; *Res. Chem. Intermed.* 21(8/9) 837. (1995)
- ²² Ausloos, P.J., Lias, S.G.; „*Photochemistry in the Far Ultraviolet*”, National Bureau of Standards, Washington DC, (1971)

- ²³ McGlynn, S.P., Findley, G.L., Huebner, R.H. (eds.); „*Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*”, NATO ASI Series, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, (1985)
- ²⁴ Heit, G., Braun, A.M.; *J. Inf. Recording*, 22. 543. (1996)
- ²⁵ Heit, G., Braun, A.M.; *Wat. Sci. Technol.*, 35(4) 25. (1997)
- ²⁶ Shirafuji, T., Tachibana, K.; *Appl. Surf. Sci.*, 80. 117. (1994)
- ²⁷ Bergonzo, P., Patel, P., Boyd, I.W., Kogelschatz, U.; *Appl. Surf. Sci.*, 54. 424. (1992)
- ²⁸ Bergonzo, P., Kogelschatz, U., Boyd, I.W.; *Appl. Surf. Sci.*, 69(1-4) 393. (1993)
- ²⁹ Gassiot, I., Baus, C., Schaber, K., Braun, A.M.; *J. Inf. Recording*, 24. 129. (1998)
- ³⁰ Gassiot, I., Braun, A.M.; *Proceedings of the International Conference on Applications of Ozone and also on UV and Related OZONE Technologies at WasserBerlin 2000*. 477. (2000)
- ³¹ Zou, P., Wu, G.S., Chen, W.W., Yang, D.L., Sheng, L.S., Wu, G.H., Ye, W.Q., Zhang, Y.W.; *Acta Physico-Chimica Sinica*, 14(1) 21. (1998)
- ³² Yen, M.W., Johnson, P.M., White, M.G.; *J. Chem. Phys.*, 99(1) 126. (1993)
- ³³ Suto, M., Washida, N., Akimoto, H., Nakamura, M.; *J. Chem. Phys.*, 78. 1019. (1983)
- ³⁴ Suto, M., Washida, N.; *J. Chem. Phys.*, 78(3) 1007. (1983)
- ³⁵ Hellner, L., Grattan, K.T.V., Hutchinson, M.H.R.; *Chem. Phys.*, 80(3) 345. (1983)
- ³⁶ Ibuki, T., Takahashi, N., Hiraya, A., Shobatake, K.; *J. Chem. Phys.*, 85. 5717. (1983)
- ³⁷ Zhang, W.Z., Cooper, G., Ibuki, T., Brion, C.E.; *Chem. Phys.*, 151(3) 357. (1991)
- ³⁸ Benoit-Marquié, F., Wilkenhöner, U., Braun, A.M., Oliveros, E., Maurette, M.-T.; *J. Phys., IV. France* 9, Pr5 113. (1999)
- ³⁹ Gonzalez, M.C., Braun, A.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 93. 7. (1996)
- ⁴⁰ Gonzalez, M.C., Braun, A.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 95. 67. (1996)
- ⁴¹ Grichetschkina, M.V., Zaitsev, N.K., Braun, A.M.; *Toxicol. Environ. Chem.*, 53. 143. (1996)
- ⁴² Oppenländer, T.; *Chem. Eng. Techol.*, 21. 502. (1998)
- ⁴³ Oppenländer, T., Baum, G., Egle, W., Hennig, T.; *Proc. Indian. Acad. Sci. Chem. Sci.*, 107. 621. (1995)
- ⁴⁴ Wörner, M., Schnabel, C., Hashem, T.M., Zegenhagen, F., Gieser, J., Braun, A.M.; *J. Inf. Recording*, 24. 455. (1998)
- ⁴⁵ Gonzalez, M.C., Braun, A.M., Prevott, A.B., Pelizetti, E.; *Chemosphere*, 28(12) 2121. (1994)

- ⁴⁶ Gonzalez, M.C., Hashem, T.M., Jakob, L., Braun, A.M.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351. 92. (1995)
- ⁴⁷ Oppenländer, T., Gliese, S.; *Chemosphere*, 40. 15. (2000)
- ⁴⁸ Eliasson, B., Kogelschatz, U.; *Ozone Sci. Eng.*, 13(3) 365. (1991)
- ⁴⁹ Hashem, T.M., Zirlewagen, M., Braun, A.M.; *Wat. Sci. Tech.*, 35(4) 41. (1997)
- ⁵⁰ Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M.; *Chem. Rev.*, 93. 671. (1993)
- ⁵¹ Elliot, A.J.; *Radiat. Phys. Chem.*, 34(5) 753. (1989)
- ⁵² Elliot, A.J., McCracken, D.R., Buxton, G.V., Wood, N.D.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86(9) 1539. (1990)
- ⁵³ Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14(4) 1041. (1985)
- ⁵⁴ Jakob, L., Hashem, T.M., Bürki, S., Guindy, N.M., Braun, A.M.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 75. 97. (1993)
- ⁵⁵ Nakareseisoon, S., Gordon, G.; *Ozone Sci. Eng.*, 11. 49. (1989)
- ⁵⁶ Wardman, P.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18. 1637. (1989)
- ⁵⁷ Eliasson, B., Esrom, H., Kogelschatz, U.; *ABB Review*, 3/91. (1991)
- ⁵⁸ Kogelschatz, U.; *Pure and Appl. Chem.*, 62(9) 1667. (1990)
- ⁵⁹ Kogelschatz, U.; *Appl. Surf. Sci.*, 54. 410. (1992)
- ⁶⁰ Eliasson, B., Kogelschatz, U.; *Appl. Phys. B.*, 46. 299. (1988)
- ⁶¹ Gellert, B., Kogelschatz, U.; *Appl. Phys. B.*, 52. 14. (1991)
- ⁶² Eliasson, B., Kogelschatz, U.; *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19. 309. (1991)
- ⁶³ Heit, G.; „Entwicklung und Anwendung neuer Verfahren zur photochemischen Prozessanalyse. Optische In-Situ-Sauerstoffmessung, VUV-Aktinometrie und numerische Simulation“, Ph.D. Thesis, Universität Karlsruhe, (1997)
- ⁶⁴ Stockeald, K., Neiger, M.; *Contrib. Plasm. Phys.*, 35(1) 15-22. (1995)
- ⁶⁵ Kopp, M., Specht, O., Wabner, D.; *Proceedings of the International Conference on Applications of Ozone and also on UV and Related OZONE Technologies at WasserBerlin 2000*. 35. (2000)
- ⁶⁶ Kawanaka, J., Kubodera, S., Sasaki, W., Kurosawa, K., Mitsuhashi, K., Igarashi, T.; *IEEE J. Quantum Elect.*, 1(3) 852. (1995)
- ⁶⁷ Wieser, J., Murnick, D.E., Ulrich, A., Huggins, H.A., Liddle, A., Brown, W.L.; *Rev. Sci. Instrum.*, 68(3) 1360. (1997)
- ⁶⁸ Murov, S.L.; *Handbook of Photochemistry*, Marcek Dekker, Inc. (1973)

- ⁶⁹ Leifer, A.; *The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry*, ACS, (1988)
- ⁷⁰ Zelikoff, M., Aschenbrand, L.M.; *J. Chem. Phys.*, 22. 1685. (1954)
- ⁷¹ Glasgow, L.C., Potzinger, P.; *J. Phys. Chem.*, 76.138. (1972)
- ⁷² Inn, E.C.Y.; *J. Geophys. Res.*, 77. 1991. (1972)
- ⁷³ Discroll, J.N., Warneck, P.; *Photochem. Photobiol.*, 13. 283. (1971)
- ⁷⁴ Jakob, L., Kantor, M.M., Braun, A.M.; *J. Inf. Rec. Mats.*, 21. 615. (1994)
- ⁷⁵ Zhang, L.S., Wong, G.T.F.; *Talanta*, 41(12) 2137. (1994)
- ⁷⁶ Schuler, R.H., Hartzell, A.L., Behar, B.; *J. Phys. Chem.*, 85. 192. (1981)
- ⁷⁷ Williams, W.J.; *Handbook of Anion Determination*, Butterworths, London, (1979)
- ⁷⁸ Peintler, G.; "ZITA, A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanisms, Version 4.0" (1989-1994)
- ⁷⁹ Fisk, G.A., Hays, G.N.; *J. Chem. Phys.*, 77. 4965. (1982)
- ⁸⁰ Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, Jr., R.F., Kerr, J.A., Troe, J., Watson, R.T.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(6) 1125. (1992)
- ⁸¹ Braun, A.M.; személyes közlés
- ⁸² Zhang, J-Y., Boyd, I.W.; *J. Appl. Phys.*, 80(2) 633. (1996)
- ⁸³ Mezyk, S.P., Bartels, D.M.J.; *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 91(18) 3127. (1995)
- ⁸⁴ Sweet, J.P., Thomas, J.K.; *J. Phys. Chem.*, 68, 1363. (1964)
- ⁸⁵ Brown, D.N., Byrne, G.D., Hindmarsh A.C.; *SIAM J. Sci. Stat.*, 10. 1038. (1989)
- ⁸⁶ Neta, P., Huie, R.E.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17. 1027. (1988)
- ⁸⁷ Zehavi, D., Rabani, J.; *J. Phys. Chem.*, 76(25) 3703. (1972)
- ⁸⁸ Zehavi, D., Rabani, J.; *J. Phys. Chem.*, 78(14) 1368. (1974)
- ⁸⁹ Dorfman, L.M., Taub, I.A., Bühler, R.E.; *J. Chem. Phys.*, 36. 3051. (1962)
- ⁹⁰ Land, E.J., Ebert, M.; *Trans. Faraday Soc.*, 63. 1181. (1967)
- ⁹¹ Adams, G.E., Michael, B.D.; *Trans. Faraday Soc.*, 63. 1171. (1967)
- ⁹² Preis, S., Kamanev, S., Kallas, J., Munter, R.; *Ozone Sci. Eng.*, 17. 399. (1995)
- ⁹³ Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R., Haseneder, R.; *Ozone Sci. Eng.*, 23. 127. (2001)
- ⁹⁴ Frank, J., Rabinowitch, E.; *Trans. Faraday Soc.*, 30. 120. (1934)
- ⁹⁵ Frank, J., Rabinowitch, E.; *Trans. Faraday Soc.*, 32. 1381. (1936)
- ⁹⁶ Noyes, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 77. 2042. (1954)
- ⁹⁷ Noyes, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 78. 5486. (1956)

Függelékek

Összefoglaló

Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban jelentős mennyiségű, gyakran erősen toxikus és biológiailag nem lebontható szennyező anyag jut vizeinkbe: nehézfémek, növényvédőszer, műanyagok, szénhidrogének, tenzidek, halogénezett szénhidrogének, poliklórozott bifenilek. A vizek nagy része ugyan hatékonyan tisztítható hagyományos biológiai illetve fizikai-kémiai módszerekkel, azonban egyre nagyobb gondot jelent a már említett mutagén és rákkeltő halogéntartalmú szerves anyagok (pl. PCB-k), aromások (pl. PAH-ok, fenolszármazékok) lebontása. Ezen káros anyagok eltávolításához illetve keletkezésük megelőzéséhez szükségessé vált a megfelelő kémiai víztisztítási technológiák fejlesztése. Az utóbbi két évtizedben kifejlesztett módszereket összefoglaló néven nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (elterjedt angol nevén, *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) nevezik. Alapjuk a vízben levő szerves komponensek hatékony oxidációja ózonon, fotokémiai illetve katalitikus kémiai reakciókon alapuló technológiákkal. Az eljárások közös vonása, hogy valamilyen módon nagy reakcióképességű gyököket állítanak elő, amely még a „makacs” szennyezőkkel is kielégítően nagy sebességgel reagálnak.

A reaktív gyökök előállításának egy lehetséges útja elektromágneses sugárzáson alapul, mint például a közvetlen ultraibolya és vákuum-ultraibolya fotolízis, vagy a víz radiolízise, ami főként a lejátszódó folyamatok kémiájának és kinetikájának kutatásában játszik meghatározó szerepet. A fotokémiai módszerek közül egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a vákuum-ultraibolya fotolízis, mert a nagyteljesítményű és folyamatosan sugárzó excimer lámpák kifejlesztése és megjelenésük a kereskedelmi forgalomban megnyitotta az utat a gyakorlatban gazdaságosan alkalmazható eljárások fejlesztése felé.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyre elterjedtebb alkalmazása ellenére a lejátszódó kémiai folyamatokról és reakciókinetikai jellegzetességeikről pontosítandó és esetenként hézagos ismeretek állnak rendelkezésre. A technológiák tervezéséhez és optimális üzemeltetéséhez azonban ezek az ismeretek szükségesek, így felderítésükre intenzív kutatások folynak. A kutatások aktualitását növeli annak felismerése, hogy a

szabad gyökök a fiziológiai folyamatokban is meghatározó jelentőségűek, így a biológiai alapismeretek bővítése szempontjából is kiemelkedő jelentőségűek.

A Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken működő környezetkémiai kutatócsoport levegő és vizek szerves szennyezőinek nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal való eltávolításának lehetőségeit vizsgálja. A szennyezők minél teljesebb lebontása mellett a reakciók részletes mechanizmusáról, kinetikájáról való információk szerzése és rendszerezése is a cél. Doktori tanulmányaim során kutatómunkám az addig alkalmazott ózonon, illetve heterogén fotokatalízisen alapuló gyökgenerálási eljárásokon túl a vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálatára irányult.

Első feladatom e téren Xe-excimer VUV fényforrás szerkesztése, építése és optimális működési feltételeinek meghatározása volt. A lámpa által kibocsátott fény intenzitásának (az időegység alatt kibocsátott fotonok számának) meghatározásához oxigén aktinometriát alkalmaztam.

Vizes oldatok vákuum-ultraibolya fotolízisének vizsgálatához a tiszta, oxigénen kívül más anyagokat nem tartalmazó vízben lejátszódó folyamatok, a kísérleti körülmények (oldattérfogat, oxigénkoncentráció, alkalmazott fényintenzitás) hatásának tisztázása elengedhetetlen. Céлом volt ezen hatások felderítése a fotolízis során keletkező hidrogén-peroxid képződése alapján.

A víz VUV fotolízise során erősen redukáló hidrogénatomok és erősen oxidáló hidroxilgyökök keletkeznek, így az is tisztázandó volt, hogy a két részecske együttes képződése miképpen határozza meg a besugárzott oldatok oxidációs-redukciós tulajdonságait. Ehhez modellvegyületnek a jól ismert redoxi tulajdonságokkal rendelkező hexaciano-ferrát(III)/hexaciano-ferrát(II) rendszert választottam.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik lényeges célja vizek szerves mikroszennyezőinek eltávolítása. A szerves szennyezők VUV fotolízisének vizsgálatához modellvegyületként a fenolt választottam. Környezetvédelmi vonatkozások mellett az is szerepet játszott a választásban, hogy a fenol más eljárásoknál gyakran alkalmazott tesztvegyület, a VUV fotolízis hatékonyságának, illetve a lejátszódó reakciók mechanizmusának és kinetikájának vizsgálatára is alkalmasnak ígérkezett. A minél teljesebb kép kialakítása érdekében céлом volt a fenol ténylegesen igazolt (pl. dihidroxibenzolok), illetve feltételezett bomlástermékei, (telítetlen karbonsavak, pl. maleinsav) fotolízisének vizsgálata is.

A VUV fénytéljesítmény meghatározása oxigén aktinometriával

A Xe-excimer lámpa döntően 172 nm-en leadott fénytéljesítményének gázfázisú oxigén aktinometriás meghatározása során megállapítottam, hogy a fotolízis során az oxigénből képződő ózon koncentrációja nem egyenesen arányosan növekszik a besugárzó fény téljesítményével. A lejátszódó folyamatok leírására egy egyszerű kinetikai modellt állítottam fel, amellyel szimuláltam az ózon felhalmozódását. Megállapítottam, hogy az ózonképződés kvantumhasznosítási tényezője függ a gázelegy oxigénkoncentrációjától, illetve a kialakuló ózonkoncentrációtól. A függés leírására a modellezéssel összhangban lévő

$$\Phi = 2,00 - 1,10[\text{O}_3]/[\text{O}_2]^{1,94} \quad (1)$$

tapasztalati összefüggést állapítottam meg, amely segítségével az ózonképződés pontos kinetikájának modellezése nélkül, a kezdeti oxigénkoncentráció ismeretében és kialakuló ózonkoncentráció mérésével számítható a kvantumhasznosítási tényező, így a lámpa által kibocsátott fénytéljesítmény.

A víz VUV fotolízisének kinetikája, vizes közegű aktinometria

Az oxigéntartalmú tiszta víz VUV fotolízise során hidrogén-peroxid képződik. A lejátszódó reakciók mechanizmusára a táblázatban megadott, a kísérleti eredményekkel összhangban lévő kinetikai modellt javasoltam.

A számítógépes modellezéshez olyan módszert dolgoztunk ki, amely figyelembe veszi a rendszer teljes fényelnyeléséből adódó erős inhomogenitását. Ezen inhomogenitás számbavételével a hidrogén-peroxid képződés kinetikája csak úgy volt leírható, ha a fotolízis során a vízből egymás mellett, „kalitkában” keletkező hidroxilgyökök, illetve hidrogénatomok rekombinációját gyorsabbnak tekintettük, mintha azok az oldatban egymástól függetlenül képződtek volna. A gyökök természetesen diffúziókontrollált reakcióban is rekombinálódhatnak. A kétféle rekombináció bekövetkezési valószínűsége a lámpa felszínétől való (x) távolság függvényében, a fényelnyelési törvényszerűségek figyelembevételével a

$$k_2 = (k_2^{\text{kalitka}} - k_2^{\text{diff}}) \times 10^{-\alpha x} + k_2^{\text{diff}} \quad (2)$$

képlettel megadható.

A modell igen jó korrelációval leírja a mért hidrogén-peroxid felhalmozódást.

A számítások alapján megbecsültem az elnyelt fotonok számát is, ami összhangban van a gázfázisú aktinometriával kapott eredménnyel. A modellszámítások segítségével

megadtam a reakciórendszerben előforduló anyagféleségek koncentrációjának változását nemcsak időben, hanem a lámpától való távolság függvényében is.

A víz VUV fotolízise során lejátszódó elemi lépések*

	Reakció	végző paraméterek
1	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	$p_1=2,6\pm0,70\times10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
2	$\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_2^{\text{kalitka}} \geq 2,0\times10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2^{\text{diff}}=7,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
3	$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$k_3=5,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
4	$\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_4=5,5\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
5	$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_5=1,2\times10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
6	$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2\cdot + \text{H}^+$	$k_6=3,2\times10^5 \text{ s}^{-1}$
7	$\text{O}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_7=2,02\times10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
8	$\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot (+\text{H}^+) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_8=9,7\times10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
9	$2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9=8,3\times10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
10	$\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10}=1,0\times10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
11	$\text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{11}=6,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
12	$\text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$k_{12}=8,0\times10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
13	$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{13}=6,6\pm0,9\times10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
14	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$k_{14}=2,7\times10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

*A dőlt betűvel szedett sebességi paramétereket modellezéssel állapítottam meg.

A hidrogén-peroxid képződésének leírására a

$$n = \frac{a \cdot t}{\frac{a}{V_R} \left(\frac{B^*}{[O_2]} + b^* \right) \cdot t + 1}, \quad a = I \cdot \Phi' \cdot \frac{A \cdot [O_2]}{A \cdot [O_2] + 1} \quad (3)$$

tapasztalati összefüggést állapítottam meg, ahol A , B^* és b^* tapasztalati állandók, n a megvilágítási idő során keletkező hidrogén-peroxid mennyisége, V_R az oldat térfogata, $[O_2]$ az oldott oxigén koncentrációja, I az elnyelt fotonok száma, Φ' pedig az egy foton hatására képződő hidrogén-peroxid molekulák számát megadó kvantumhasznosítási tényező a reakció kezdetén. Φ' értéke a modellszámítások során kapott eredmények figyelembevételével $0,0278\pm0,002$. Mindezek alapján a módszer alkalmas vizes közegben az I fénytéljesítmény meghatározására a hidrogén-peroxid képződés kezdeti sebességének mérése alapján, hosszadalmas modellszámítások nélkül.

Kimutattam, hogy szervesetlen ionok jelenléte inhibálja a hidrogén-peroxid képződését. Az inhibíció jelenségét minőségileg értelmeztem a szervesetlen ionokból képződő gyökionok és a másodlagos gyökök reakcióinak figyelembevételével. A hidrogén-peroxid képződés pH-függésének vizsgálatával igazoltam, hogy a $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ gyökök rekombinációs reakcióinak sebessége a pH növekedésével csökken.

Oxidációs-redukciós tulajdonságok vizsgálata

A víz VUV fotolízise során erősen redukáló hidrogénatomok és erősen oxidáló hidroxilgyökök keletkeznek. Hexaciano-ferrát(II) oxidációjával és hexaciano-ferrát(III) redukációjával bebizonyítottam, hogy oxigénmentes besugárzott vizes oldat oxidáló és redukáló tulajdonságokkal is rendelkezik és az ellentétes irányú elektronátviteli reakciók sebessége gyakorlatilag megegyezik. Ezen reakciórendszerek oxidálóképessége oldott oxigén hozzáadásával szabályozható. Kimutattam, hogy oxigéntartalmú oldatokban a hexaciano-ferrát oxidációja során hidrogén-peroxid is képződik, illetve megadtam a hidrogén-peroxid képződés valószínű mechanizmusát.

Szerves anyagok fotolízise

Fenol és maleinsav, mint modellvegyületek fotolízise során a bomlástermékek azonosítása, illetve termékek mennyiségi analízise alapján kimutattam a hidrogénatom és a hidroxilgyök jellegzetes reakcióinak jelentőségét az átalakulásokban. Valószínűsítettem a vizsgált anyagok bomlását indító reakciókat. Mindkét anyag bomlása a víz fotolízise során képződő valamelyik gyök (hidrogénatom vagy hidroxilgyök) addíciójával indul, amelyet nagy gyakorisággal követ a másik – még a kalitkában lévő – gyök reakciója ezen instabil köztitermékkel. A közel azonos valószínűséggel bekövetkező addíció ellenére a maleinsav átalakulása lényegesen nagyobb sebességű, mint a fenolé. A magyarázat abban adható meg, hogy a diffúzió által a „kalitkából” el nem szállított gyökök reakciójában a maleinsav esetében további átalakulás játszódik le, míg a fenol egy része visszaalakul.

Az átalakulások kvantumhasznosítása

A munkám során kapott eredményeket elemezve megállapítottam, hogy a homogén rendszerekben, illetve a gyökgenerálás sebessége alapján várhatóól lényegesen eltérő sebességgel (kvantumhasznosítással) játszódnak le az egyes anyagok átalakulásai. Ennek értelmezésére konzisztens magyarázatot adtam a rendszer sajátosságainak (a nagyon rövid úthosszon való teljes fényelnyelődésből adódó erős inhomogenitás és a nagyon eltérő redoxi tulajdonságokkal rendelkező primer gyökök további sorsának) figyelembevételével.

Eredményeim megalapozták és irányt szabtak a jelenleg is hatékonyan folyó ezirányú kutatásoknak.

Summary

Introduction and Aims

Recently, large amount of toxic and non-biodegradable pollutants run into our water sources, such as heavy metals, pesticides, solvents, hydrocarbons, detergents, halogenated hydrocarbons, PCB's, etc. Most of these polluted waters can be purified by conventional biological and physical-chemical processes, however, the removal of some of these compounds are problematic. For eliminating and preventing the formation of these dangerous materials it became necessary to develop suitable water purification technologies. Methods developed over the last two decades are called *Advanced Oxidation Processes (AOP's)*. The basis of *AOP's* is the chemical oxidation of water pollutants by technologies based on ozone, through generating reactive radicals by photochemical and photocatalytic techniques.

One of possible way of radical generation is applying electromagnetic radiation like direct ultraviolet and vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis, or radiolysis of water. These methods play important role in the investigation of the chemical mechanisms and reaction kinetics of radical type processes. The VUV photolytic methods are acquiring high importance among the photochemical processes in practical applications, due to the development of the high-efficiency and continuously radiating excimer lamps.

In spite of the increasing frequency of applying *AOP's*, information concerning the chemical mechanism and kinetic features of the reaction systems are far from being comprehensive. Much effort is being devoted in uncovering the chemical behaviour of these systems, since information potentially obtained are badly needed when such procedures are designed and optimised. The importance of these investigations is underlined by the recognition of the vital role of free radicals in physiological processes.

The Environmental Chemistry Research Group at the Department of Inorganic and Analytical Chemistry at the University of Szeged studies the degradation of organic pollutants of water and air by *AOP's*. Beside the total mineralisation of pollutants, the objectives of these investigations are to obtain detailed information on the kinetics and mechanism of degradation processes. During my PhD research the aim was to study the applicability of vacuum-ultraviolet photolysis for degradation of environmental pollutants of water.

The first task was to plan, construct and build a Xe excimer vacuum ultraviolet light source and to adjust its optimal working parameters. Oxygen actinometry was used to determine the power and light production (the number of emitted photons in a time unit) of the lamp.

When investigating the VUV photolysis of aqueous solutions it is necessary to learn about the chemical processes occurring in pure water in the absence of other substances than dissolved oxygen, and the effects of experimental conditions (volume of solution, concentration of dissolved oxygen, intensity of the radiation, etc.). The effects of these parameters were uncovered by measuring hydrogen peroxide formation rates during VUV irradiation.

VUV photolysis of water produces strongly reducing hydrogen atoms and oxidising hydroxyl radicals, thus, it is important to clarify the influence of these two species on the oxidation-reduction properties of irradiated solutions. For this purpose the well-known redox system, the hexacyano-ferrate(II)/hexacyano-ferrate(III) redox pair, as model compounds were used.

The main goal of applying AOP's is the elimination of organic micropollutants of water. Phenol was chosen as model for the photolysis of organic pollutants. Phenol is a frequently applied model compound in testing water treatment processes, thus, it seemed to be a good material for investigating the efficiency, chemistry and kinetic features of VUV photolytic events. This choice is reasonable from environmental aspects too. In order to achieve a close to full description of the system the VUV-photolysis of the probable (unsaturated organic acids, e.g., maleic acid) and assumed (e.g., dihydroxy-benzenes) degradation products of phenol was also investigated.

Experimental Methods

A home-made Xe excimer lamp, working with silent electric discharge was used as VUV light source. The filling gas was high purity (4.0, Messer-Griesheim) Xe gas (pressure: 1 bar). For the driving the lamp a high voltage transformer (with 0-20 000 V adjustable range and 50 Hz frequency), and another power supply with 0-10 000 V potential and 20 000 Hz frequency was used.

In the gas-phase experiments high purity (4.5, Linde) dry oxygen flew through the reactor around the lamp. The concentration of ozone formed was measured continuously

by direct absorption of ozone in a flow-cell with a spectrophotometer. In another series of experiments ozone production was investigated in an immersed type of static reactor at lower oxygen pressures. The ozone-containing reaction mixture was passed into a gas cell equipped with quartz window and the ozone concentration was determined spectrophotometrically.

In the photolysis of aqueous solutions the solvent was of high purity, double distilled or MILLI-Q water. Bubbling controlled oxygen-containing gas mixture into the aqueous solution regulated the concentration of dissolved oxygen. Its concentration was measured by an oxygen-selective electrode.

The hydrogen peroxide formed was measured by means of an enzymatic method based on enzyme-catalysed oxidation of leuco-crystal violet. The reaction is stoichiometric and the forming crystal-violet has intensive light-absorption at $\lambda=592$ nm.

In the next series of solution-kinetic experiments hexacyano-ferrate (II) or hexacyano-ferrate(III) solutions of 1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-2} mol dm⁻³ concentration were irradiated. The concentrations of the reaction products in the solutions were determined spectrophotometrically; the hexacyano-ferrate(III) ions in hexacyano-ferrate(II) solutions by their direct absorption, and the hexacyano-ferrate(II) ions formed in hexacyano-ferrate(III) solutions by means of their prussian-blue formation reaction.

Changes in the concentration of phenol, maleic acid and their degradation products during VUV photolysis in aqueous solutions was followed by HPLC.

Results

VUV Intensity Measurement by Oxygen Actinometry

The light power of a 172 nm Xe excimer VUV light source was determined by oxygen actinometry. It was found that the amount of ozone formed at fixed light power varies with the experimental conditions. Model calculations led to a simple kinetic model by which the ozone production was simulated. It was found that the quantum yield of ozone formation at a given light power varied with the ozone concentration and oxygen concentration applied. The correlation between the overall quantum yield at room temperature is

$$\Phi = 2.00 - 1.10 \times [\text{O}_3]/[\text{O}_2]^{1.94} \quad (1)$$

This relation does not require any model calculation. It is sufficient to measure the amount of ozone formed and to utilise the relation to determine the light power of a VUV lamp, which can thus be measured in a very simple way.

VUV Photolysis of Water, Actinometry in Aqueous Solutions

The VUV photolysis of oxygen-containing pure water produces hydrogen peroxide. Kinetic calculations were evaluated by applying a model based on elementary steps given in the table. The results of the computer simulations revealed that the measured data are in good agreement with the simulated one.

Elementary steps of VUV photolysis of oxygen-containing water*

Reaction	Final parameters
1 $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	$p_1 = 2.6 \pm 0.70 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
2 $\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k_2^{\text{cage}} \geq 2.0 \times 10^{13} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ $k_2^{\text{diff}} = 7.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
3 $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$k_3 = 5.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
4 $\text{HO}\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_4 = 5.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
5 $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_5 = 1.2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
6 $\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2\cdot + \text{H}^+$	$k_6 = 3.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
7 $\text{O}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k_7 = 2.02 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
8 $\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot (+\text{H}^+) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_8 = 9.7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
9 $2 \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9 = 8.3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
10 $\text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{10} = 1.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
11 $\text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{11} = 6.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
12 $\text{HO}\cdot + \text{O}_2\cdot \rightarrow \text{OH}^+ + \text{O}_2$	$k_{12} = 8.0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
13 $\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k_{13} = 6.6 \pm 0.9 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
14 $\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$	$k_{14} = 2.7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

* The rate coefficients printed in Italics were determined by model calculations.

In order to take into consideration the inhomogeneity of the radiation and the diffusion of the species in the reaction system a new computer calculation method was developed. The hydrogen peroxide formation kinetics could be described correctly by assuming two types of the recombination of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. These radicals are formed from the photoactivated water at the same place, in a "cage", therefore, the probability of their recombination is much larger here, than it is in homogeneous solution. Taking into consideration the diffusion of primary radicals from the cage, the probability of the two recombination types depends on the distance (x) from the surface of the lamp. By applying of the absorption law, the rate coefficient of the recombination can be described by a formal equation:

$$k_2 = (k_2^{\text{cage}} - k_2^{\text{diff}}) \times 10^{-\epsilon c x} + k_2^{\text{diff}} \quad (2)$$

On the basis of calculations the number of photons absorbed by water was estimated. The result of this calculation is in a good accordance with results given by oxygen actinometry. The concentration of the species was given as a function of both the reaction time and the distance from the surface of the lamp.

An experimental equation was found to describe the accumulation of hydrogen peroxide as a function of irradiation time,

$$n = \frac{a \cdot t}{\frac{a}{V_R} \left(\frac{B^*}{[O_2]} + b^* \right) \cdot t + 1}, \quad a = I \cdot \Phi' \cdot \frac{A \cdot [O_2]}{A \cdot [O_2] + 1} \quad (3)$$

where A , B^* and b^* are experimental constants, n is the amount of hydrogen peroxide formed during the t irradiation time, V_R is the volume of the solution, $[O_2]$ is the concentration of dissolved oxygen, I the incident photon rate, Φ' is the quantum yield defined as the number of hydrogen peroxide formed from one incident photon at initial stage of irradiation. Value of Φ' derived from the model calculations is 0.0278 ± 0.002 . On the basis of these results the method is applicable for the determination of I light power in aqueous medium by measuring initial formation rate of hydrogen peroxide without lengthy model calculations.

It was found that the inorganic anions inhibit the formation of hydrogen peroxide. The effect of inhibition was qualitatively explained by taking into consideration the reactions of radical ions formed from inorganic anions with secondary radicals formed in photolysis of water. It was confirmed that the rate of self-recombination reactions of $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$ radicals decreases with pH.

Redox Properties of VUV-Irradiated Solutions

The VUV photolysis of water produces strongly oxidising hydroxyl radicals and reducing hydrogen atoms. It was confirmed by VUV-irradiation of hexacyano-ferrate(II) and hexacyano-ferrate(III) solution, respectively, that the reaction system has both oxidation and reducing ability, and the rates of oxidation or reduction of the investigated complexes are practically the same in oxygen-free solutions. The oxidation ability of these systems can be regulated by adding dissolved oxygen.

The photolysis of hexacyano-ferrate(II) solutions in the presence of oxygen produce hydrogen peroxide and the chemical mechanism for hydrogen peroxide was proposed.

Photolysis of Organic Compounds

The importance of characteristic reactions of primary radicals in the conversion of organic compounds was revealed by investigating the photolysis of phenol and maleic acid as model compound by identifying and quantitatively analysing their degradation products. The initial reactions of the organic substance transformation were presumed. The first step of the degradation is the addition one of the primary radicals to phenol or maleic acid, which is often followed by the reaction of the other primary radical with this unstable intermediate, mostly in cage. In spite of the fact that the additions of radical to phenol and maleic acid have almost the same probability, the conversion of maleic acid is higher than that of the phenol. This can be explained that in the case of maleic acid the unstable intermediate remains in the cage and, thus, it undergoes further reactions, while phenol transforms back through radical-radical recombination.

Quantum Yield of Photolysis

The detailed discussion of my results showed that the conversion values of VUV-photolysed compounds are substantially different from those expected on the basis of literature data given for homogeneous systems. This finding was explained by taking into consideration the special behaviour of the system, which follows from the strong inhomogeneity as the consequence of the full absorption of light in a very short pathway and the fate of primary radicals with very different oxidation and reduction properties.

These results supported and determined the directions of the current research at the Environmental Chemistry Research Group.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Burger Kálmán és Dr. Kiss Tamás professzoroknak, a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék vezetőinek, hogy lehetővé tették kísérleti munkám elvégzését, és az Élelmiszeripari Főiskolai Kar és az Élelmiszeripari Műveletek és Környezettechnika Tanszék vezetésének, elsősorban Dr. Szabó Gábor egyetemi tanárnak és Dr. Hodúr Cecília főiskolai tanárnak, hogy lehetővé tették doktori munkám lezárását.

Köszönöm Dr. Dombi András docensnek, hogy témavezetőként irányította és mindig segítette munkámat.

Külön köszönet illeti Dr. Peintler Gábort a modellszámításokban nyújtott hatalmas segítségéért.

Köszönöm a környezetkémiai kutatócsoport minden tagjának, Dr. Ilisz Istvánnak, Dr. Wittmann Gyulának, Főglein Katalinnak és Hegedűs Mártának, illetve Kacsala Katalin és Kuhn Miklósné technikusoknak, hogy segítették munkámat.

Itt is köszönetet mondok azoknak a hallgatóknak, Szilágyi Emesének, Pintér Enikőnek és Hajas Dórának, akik szakdolgozatuk vagy projektmunkájuk elkészítése révén hozzájárultak a munka sikeréhez.

Végül köszönetet mondok a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék minden dolgozójának, aki a Tanszéken való munkámat bármilyen formában segítette.